JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

A. DARAPSKY, B. HELFERICH, H. MEERWEIN
P. PFEIFFER, B. RASSOW, R. SCHWARZ

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 152

MIT 17 ABBILDUNGEN IM TEXT

1939

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 152

(Neue Folge)

Heft 1—2

(10. Februar 1939)

Seite

Fritz Asinger-Wien: Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe 1

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Presidency-College, Kalkutta.

Suresh Chandra Sengupta: Studien über Dehydrogenierung, II 9

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese einer neuen Glucogallussäure 20

F. Mauthner: Die Synthese des 8-Methoxy-6-oxycumarins 23

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer und Paul Schmidt: Arylierte Chlorostibiate und Chlorostibanate 27

A. Chwala-Wien und M. Pailer: Über die Oxydation von Phenol mit H_2O_2 bei Anwesenheit von $FeSO_4$ . . . 45

Heft 3—6

(24. März 1939)

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn und dem Alizarinlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst.

W. Dilthey, F. Quint und J. Heinen: Dehydreniumfarbstoffe, II. [Pyrenium, XXXII.] Mit 4 Abb. . 49

W. Dilthey, F. Quint und H. Stephan: Die Wirkung der Auxochrome in m- und p-Stellung bei Dehydreniumfarbstoffen. (Dehydrenium, III. Mitteilung.) [Pyreniumsalze, XXXIII] 99

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Walter Dilthey und Horst Stephan: Die Struktur der Dibenzoxanthone. (Pyrenium, XXXIV) . . . 114

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz.

Alois Zinke, Franz Hanus und Erich Ziegler: Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. (Bearbeitet mit Franz Sperk, Herbert Troger u. Erwin Weinhardt) 126

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer, H. Thielert und H. Glaser: Gegenseitiger Austausch von Metallen in inneren Komplexsalzen 145

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Robert Schwarz und Heinz Wiele: Zur Kenntnis der Bromoxyde. (II. Mitteilung.) Mit 3 Abbildungen 157

Heft 7—10

(28. April 1939)

Mitteilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

A. Benrath und G. Ritter: Das reziproke Salzpaar $CoSO_4 + (KCl)_2 = CoCl_2 + K_2SO_4$, I. Mit 10 Abb. 177

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Otto Th. Schmidt und Alfred Simon: Über den Gültigkeitsbereich optischer Drehungsregeln in der Zuckergruppe. I. Mitteilung: 2-Methyl-d-arabonsäure 190

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Wilhelm Strecker und Ernst Schwinn: Über die Einführung der Azidgruppe in Komplexsalze . . 205

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Ernst Müller und Walther Stoetzer: Über das Verhalten einiger Abkömmlinge der Azidoessigsäure gegen Kaliumäthylat 219

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Hans Meerwein, Eberhard Büchner und Konrad van Emster: Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen 237

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln und der Color. Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen.

Heinrich Berger: Vergleichende Untersuchungen über die Existenzfähigkeit und Beständigkeit von Hydrazinosäuren 267

Heft 11—12

(23. Mai 1939)

Autorenregister 329
Sachregister 332
Formelregister 349

Journal für praktische Chemie

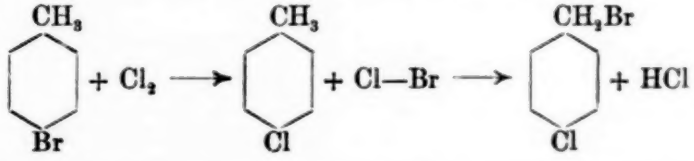
N. F. Band 152, Heft 1—2 10. Februar 1939

Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von Fritz Asinger

(Eingegangen am 10. Dezember 1938)

Vor längerer Zeit wurde von mir berichtet[1]), daß beim Einleiten von Chlor in Bromtoluol bei etwa 180° eine teilweise Verdrängung des Kernbroms stattfindet, welches aber quantitativ wieder in der Seitenkette erscheint, so daß beim Chlorieren eines Monobromtoluols zur Benzylchloridstufe ein Endprodukt resultiert, das laut Gesamthalogenbestimmung das gewünschte Brombenzylchlorid zu sein schien, während aber eine Bestimmung des Seitenkettenhalogens ergab, daß dieses nicht ausschließlich aus Chlor, sondern zu einem beträchtlichen Prozentsatz aus Brom bestand. Für diesen eigenartigen Reaktionsverlauf wurde damals die wahrscheinliche Bildung von Chlor–Brom verantwortlich gemacht. Bei Zutreffen dieser Annahme würde sich, wie bereits dort erwähnt, eine folgendermaßen zu formulierende Reaktion abspielen:



Die Existenz der Verbindung Chlor–Brom wurde besonders in letzter Zeit durch optische Messungen von Barrat und Stein[2]), deren Ergebnisse auch von Gillam und Morton[3]) bestätigt werden konnten, wieder wahrscheinlich gemacht. Ebenso

[1]) F. Asinger, Monatsh. Chem. **64**, 153—160 (1934).

[2]) S. Barratt u. C. P. Stein, Proc. Roy. Soc. A. **122**, 583 (1929).

[3]) A. E. Gillam u. R. A. Morton, Proc. Roy. Soc. A. **124**, 605 (1929).

schließt Lux[4]) auf Grund von Dampfdruckmessungen aus der Tatsache, daß der unter einem gewissen Druck aus einem Chlor- und Bromgemisch entwickelte Dampf mehr Brom enthält, als dem Dampfdruckverhältnis entspricht, auf die Existenz einer bromhaltigen Verbindung, die flüchtiger ist als Brom und deren Darstellung durch fraktionierte Kondensation des Dampfes gelingt. Desgleichen kommt Jost[5]) wieder durch optische Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß Chlor–Brom selbst bei 230° noch existenzfähig ist. Neuerdings haben Jellinek und Schütza[6]) das Gleichgewicht zwischen Chlor und Brom und Chlor–Brom bei 800° ermittelt und für den Wert

$$K = \frac{p\,Cl_2 \cdot p\,Br_2}{p^2\,Cl\text{–}Br} = 0{,}122$$

gefunden, während von Gray und Style[7]) bei Zimmertemperatur für $K = 0{,}132$ bis 0,125 und von Vesper und Rollefson[8]) 0,107 gemessen wurden. Das Dissoziationsgleichgewicht ist nach den vorliegenden Untersuchungen praktisch temperaturunabhängig. Reines Chlorbrom würde also unabhängig von der Temperatur und dem Druck stets zu etwa 60% als Verbindung vorliegen und zu etwa 40% in die Elemente gespalten sein[6]). Diese Tatsachen im Verein mit den Angaben von Hanson und James[9]), daß Chlorbrom bedeutend rascher reagiert als die Elemente Chlor und Brom allein[10]), können für die Deutung des oben angeführten Reaktionsverlaufes bei der Seitenkettenchlorierung von Bromtoluolen und für die folgenden Beobachtungen von Bedeutung sein.

---

[4]) H. Lux, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1156 (1930).

[5]) W. Jost, Z. physik. Chem. Abt. A **153**, 143 (1931).

[6]) K. Jellinek u. H. Schütza, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 52 (1936).

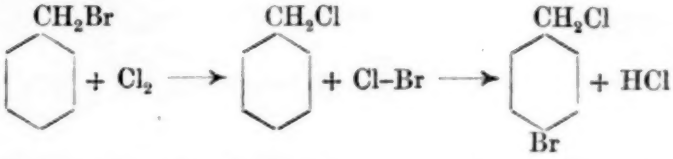
[7]) L. T. M. Gray u. D. W. G. Style, Proc. Roy. Soc. A. **126**, 603 (1930).

[8]) H. G. Vesper u. G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 620 (1934).

[9]) N. W. Hanson u. Th. C. James, J. chem. Soc. London **1928**, S. 1955, 2979.

[10]) Die Geschwindigkeitskonstante k der Addition von Chlorbrom an Zimtsäure z. B., wobei sich Chlorbromzimtsäure bildet, beträgt 104 unter Bedingungen, wo für Chlor allein $k = 0{,}209$ und für Brom $k = 0{,}146$ gefunden wurde.

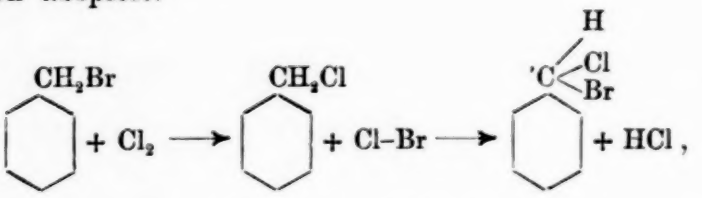
Wie nun gefunden wurde, läßt sich der umgekehrte Fall, nämlich die teilweise Verdrängung des Seitenkettenbroms von Benzylbromid in den Kern verwirklichen. Man erhält, wenn man Benzylbromid in der Kälte bei Gegenwart von Spuren Jod einer Kernchlorierung unterwirft, wieder eine Substanz, deren Gesamthalogenbestimmung auf ein Chlor–Benzylbromid schließen lassen würde, während aber die Seitenkette Chlor, und der Kern Brom enthält. Bei Annahme der Bildung von Chlor–Brom wäre die Formulierung des Prozesses wie folgt vorzunehmen:



Da das Brom in der Seitenkette verhältnismäßig locker gebunden ist, so ist eine Ablösung dieses durch Chlor in der Kälte ohne weiteres möglich. Warum bei einer Reaktion zwischen Chlor–Brom und einer Toluolmolekel immer das Brom einen Wasserstoff substituiert, erklärt sich dadurch, daß die Wärmetönung bei der Bildung von Chlorwasserstoffgas bedeutend größer ist als bei Bildung von Bromwasserstoffgas, und daher das Chlor mit größerer Kraft den Wasserstoff an sich reißt, während das nun atomar gewordene Brom an seine Stelle tritt.

Während die Verdrängung des Kernbroms bei der Seitenkettenchlorierung von Bromtoluolen in der Hitze mit steigender Temperatur zunimmt, also mehr Kernbrom in die Seitenkette abwandert, so ist dies bei der Kernchlorierung von Benzylbromid umgekehrt, da der Kernbromgehalt bei niedrigerer Temperatur größer ist als bei höherer Temperatur. Im obigen Falle wird eben bei Temperaturerhöhung die Haftfestigkeit des Kernbroms gegenüber dem Chlor immer geringer, während im zweiten Falle die Löslichkeit des Chlors in der Reaktionsflüssigkeit bei sinkender Temperatur steigt und daher die Bildung von Chlor–Brom, welches viel rascher reagiert als Chlor, allein [10]) nach dem Massenwirkungsgesetz begünstigt wird. Aber eine weitere Tatsache

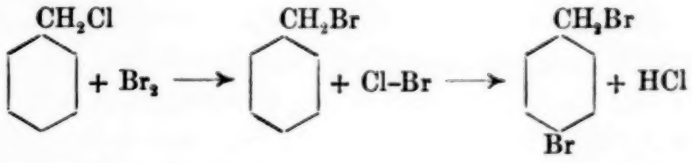
muß bei allen derartigen Reaktionen in Betracht gezogen werden. Bei der Halogenierung von Toluol oder dessen Derivaten spielen sich, wie bekannt, zwei Konkurrenzreaktionen ab, von denen die eine (Seitenkettenhalogenierung) durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. Bei Annahme, daß diese Eigenschaft des Toluols auch gegenüber der Verbindung Chlor–Brom besteht, ist damit zu rechnen, daß bei der Chlorierung von Benzylbromid, besonders bei etwas höherer Temperatur, sich folgende Reaktion abspielt:



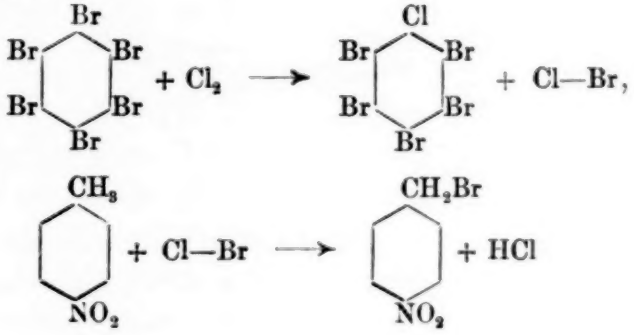
bei der ein wenn auch kleiner Teil des verdrängten Seitenkettenbroms nicht in den Kern, sondern wieder in eine Seitenkette eintritt, so daß, während sich am Ende der Reaktion der gewünschte Chlor und Bromgehalt vorfindet, dennoch eine Fülle von untrennbaren Produkten entstanden ist. Die Verteilung der beiden Halogene auf Kern und Seitenkette wird daher nur bei konstanter Temperatur in Parallelversuchen die gleiche sein können. Während, wie ebenfalls vor längerer Zeit festgestellt werden konnte[11]), das Kernchlor im Toluol bei der Bromierung bei etwa 200° unangegriffen bleibt (so läßt sich 2-Brom-3,5-dichlor-toluol bei 190—210° zum betreffenden Benzalbromid bromieren), kann aus Benzylchlorid, wenn man es in der Kälte der Kernbromierung unterwirft, das Seitenkettenchlor verdrängt werden, jedoch wandert dieses nicht in den Kern, wie oben das Brom bei der Verdrängung durch Chlor, sondern tritt, nachdem es einem Bromatom den Eintritt in den Molekülkern ermöglicht hat, als Chlorwasserstoffgas aus, so daß man beträchtlich mehr Brom in das Molekül substituieren kann, als nach der normalen Substitutionsreaktion zu erwarten wäre, wo die Hälfte des eingetragenen Broms als Bromwasserstoffgas verloren gehen müßte. Es spielen sich also neben der normalen Bromierung noch folgende Vorgänge ab, die bei der Annahme der Bildung einer chemischen Verbindung Chlor–

[11]) Asinger, J. prakt. Chem. [2] **139**, 296 (1934).

Brom den Verlust von Chlor und den Mehrgehalt von Brom erklären würden:



Weitere Versuche, welche in dieser Hinsicht angestellt wurden, ergaben, daß es z. B. gelingt, Brom aus einer bromreichen Substanz in die Seitenkette einer Toluolmolekel zu übertragen, ohne daß dabei Brom verloren geht. Man erhält so aus einem Gemisch von Hexabrombenzol und p-Nitrotoluol beim Einleiten von Chlor bei etwa 200° nach der Trennung der beiden Substanzen ein mit noch unverbrauchtem Nitrotoluol und etwas Nitrobenzylchlorid vermischtes Nitrobenzylbromid, welches etwa 25% Brom und etwa 5% Chlor in der Seitenkette enthält, während die aufgefangenen Gase frei von Brom bzw. von Bromwasserstoff waren. Die Reaktion läßt sich also folgendermaßen formulieren:



Versuchsteil

Chlorierung von Benzylbromid

Benzylbromid wurde nach der bekannten Methode aus Brom und siedendem Toluol hergestellt und durch Destillation i. V. gereinigt. Sdp. 13 mm 84—86.

Gesamtbromgehalt:	Ber. 46,75	Gef. 46,83
Seitenkettenbrom:	„ 46,75	„ 46,86

Kernbrom daher keines.

Beim Einleiten von Chlor in Benzylbromid steigt die Temperatur allmählich bis 100° und elementares Brom entweicht.

Die Chlorierung wurde daher vorgenommen: a) bei Eiskühlung, b) bei etwa 25°.

Versuch a). 17 g (0,1 Mol) Benzylbromid wurden mit 0,01 g Jod versetzt und bis zur Gewichtszunahme von 3,5 g chloriert und die abziehenden Gase in einer halogenfreien und sulfatfreien Bisulfitlösung aufgefangen. Vor der Absorption durch die Bisulfitlösung wurden die Gase durch eine Eis–Kochsalzmischung gekühlt, damit nicht Spuren von Benzylbromid einen Bromgehalt in der Vorlage bedingen. In $2^1/_2$ Stunden war die gewünschte Gewichtszunahme erfolgt. Vor jeder Wägung wurden das überschüssige Chlorgas und der Chlorwasserstoff durch kurzes Evakuieren unter Durchleiten von Stickstoff in die Bisulfitlösung getrieben. Das Rohprodukt wurde nach 1-tägigem Stehen über festem Ätzkali ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen. Die Seitenkettenbestimmungen wurden ausnahmslos durch Kochen mit einer alkoholischen Silbernitratlösung vorgenommen.

Gesamthalogen: Berechnet für Chlor-Benzylbromid.
Ber. Br 38,91 Cl 17,26 Gef. Br 39,26 Cl 17,52

Seitenkettenhalogen: Berechnet für Chlor-Benzylbromid.
Ber. Br 38,91 Cl 0,00 Gef. Br 15,80 Cl 11,72

Kernhalogen daher: Berechnet für Chlor-Benzylbromid.
Ber. Br 0,00 Cl 17,26 Gef. Br 23,46 Cl 5,80

Zur Bestimmung des Halogens in der Bisulfitlösung wurde ein aliquoter Teil derselben mit einer salpetersäurehaltigen Lösung von Silbernitrat versetzt und das Halogensilber nach dem Trocknen mit Chlor abgeraucht, wobei kein Gewichtsverlust auftrat.

Versuch b). Die Temperatur im Chlorierungskolben wurde durch Kühlen mit Wasser auf etwa 25° gehalten. Ansonsten wurde genau so verfahren wie bei Versuch a).

Gesamthalogen: Berechnet auf Chlor–Benzylbromid.
Ber. Br 38,91 Cl 17,26 Gef. Br 39,31 Cl 17,13

Seitenkettenhalogen: Berechnet auf Chlor-Benzylbromid.
Ber. Br 38,91 Cl 0,00 Gef. Br 22,91 Cl 9,84

Kernhalogen daher: Berechnet auf Chlor–Benzylbromid
Ber. Br 0,00 Cl 17,26 Gef. Br 16,40 Cl 7,29

Bromierung des Benzylchlorides

Eine dickwandige Glasflasche, welche mit einem eingeschliffenen, ein Ein- und Ableitungsrohr tragenden Glasverschluß versehen war, wurde mit 8,28 g Brom, 6,65 g reinem Benzylchlorid (0,1 g mehr als der auf 1 Mol Brom berechneten Menge entspricht) und 0,1 g Jod, welche in dünnwandige Proberöhren eingeschmolzen waren, versetzt, die Flasche evakuiert und die Glasröhren zerschlagen. Nachdem die Bromfärbung verschwunden war, was bei Aufbewahrung der Flasche bei Zimmertemperatur im Dunkeln etwa 5 Monate dauerte, wurde das Vakuumgefäß mit Eis gekühlt und die Gase in mehrere, eine sulfatfreie Bisulfitlösung enthaltende Waschflaschen durch einen trockenen Stickstoffstrom getrieben und die Temperatur wieder auf Zimmertemperatur steigen gelassen. Hierauf wurde unter Vorschaltung einer mit Bisulfitlösung beschickten Sicherheitsflasche unter Schütteln schwach evakuiert, wobei keine Bromdämpfe beobachtet wurden und hernach wieder ein Stickstoffstrom durchgeleitet. Dies wurde einige Male wiederholt. Der Inhalt der Flasche wurde dann in eine Glasschale gegossen und 24 Stdn. über Ätzkali stehen gelassen, und hernach der Analyse unterworfen (Nr. 1). Das Ätzkali wurde in Wasser gelöst und nach Neutralisation mit Salpetersäure der Bisulfitlösung zugesetzt. Zur quantitativen Gewinnung des Bromierungsproduktes wurde der Rest in der Flasche in Äther gelöst, mit verd. Bisulfitlösung geschüttelt und diese mit der restlichen Bisulfitlösung vereinigt. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach dem Erkalten 24 Stunden über konz. Schwefelsäure stehen gelassen und ebenfalls analysiert (Nr. 2).

Gesamtausbeute an Bromierungsprodukt 11,03 g.

Analyse Nr. 1

Gesamthalogen: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.
Ber. Br 38,91 Cl 17,26 Gef. Br 57,03 Cl 3,44

Seitenkettenhalogen: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.
Ber. Br 0,00 Cl 17,26 Gef. Br 22,90 Cl 3,58

Kernhalogen daher: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.
Ber. Br 38,91 Cl 0,00 Gef. Br 34,13 Cl 0,00

Analyse Nr. 2

Gesamthalogen: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.
Ber. Br 38,91 Cl 17,26 Gef. Br 56,86 Cl 3,40

Seitenkettenhalogen: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.
Ber. Br 0,00 Cl 17,26 Gef. Br 22,38 Cl 3,26

Kernhalogen daher: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.
Ber. Br 38,91 Cl 0,00 Gef. Br 34,48 Cl 0,14 (0,00)

Die vereinigten Bisulfitlösungen waren sulfatfrei, es war also nach der Reaktion kein elementares Halogen mehr vorhanden. In einem aliquoten Teil wurde das Halogen bestimmt.

Bei normaler Bromierung müßten 4,14 g Brom und 0,00 g Chlor in der Bisulfitlösung vorhanden sein. Es wurde aber gefunden:

1,88 g Brom und 1,474 g Chlor.

Chlorierung eines Gemisches von Hexabrombenzol und p-Nitrotoluol

13,80 g p-Nitrotoluol ($^1/_{10}$ Mol) und 16,50 g Hexabrombenzol ($^3/_{100}$ Mol) wurden bei etwa 200° mit 3,5 g Chlor beladen und die abziehenden Gase in Bisulfitlösung aufgefangen. Das Chlorierungsprodukt wurde dann mit Äther extrahiert, worin hochhalogenierte Benzole fast unlöslich sind. Der in Äther leicht lösliche Bestandteil, bestehend aus einem Gemisch von unverbrauchtem p-Nitrotoluol, p-Nitrobenzylchlorid und p-Nitrobenzylbromid wurde nicht weiter getrennt, um einen besseren Überblick über die Verteilung der Halogene in den Seitenketten zu erhalten. Während die abziehenden Gase frei von Brom waren, wurden in dem Ätherextrakt 24,96% Seitenkettenbrom und 4,83% Seitenkettenchlor gefunden. Für reines p-Nitrobenzylbromid berechnet sich 37,92% Seitenkettenbrom.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1934—1935 am Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien ausgeführt.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Presidency College, Kalkutta

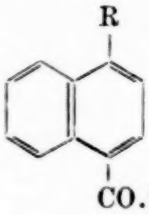
Studien über Dehydrogenierung, II

Von **Suresh Chandra Sengupta**

(Eingegangen am 19. Dezember 1938)

In dieser Veröffentlichung ist die Darstellung einiger gem. Dimethyltetrahydrophenanthrene beschrieben und deren Dehydrogenierung studiert.

Sowohl 2,2-Dimethyl-, wie auch 3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren wurden aus as-Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid und Naphthalin aufgebaut. Die Kondensierung des Anhydrids mit Naphthalin in Nitrobenzollösung lieferte ein Gemisch von isomerischen Ketosäuren, deren Trennung, wenn auch schwierig, durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus konz. Essigsäure bewirkt werden konnte. Die schwerer lösliche Säure (Schmp. 190—191°) ergibt bei der Oxydation mit Natriumhypobromitlösung α-Naphthoesäure, sie ist daher die α-Naphthoylsäure, während die niedriger schmelzende Säure (Schmp. 170°) bei der gleichen Oxydation eine β-Naphthoesäure liefert, wodurch die β-Naphthoylstruktur für die tiefer schmelzende Säure erwiesen ist. Die Ketosäure der α-Reihe hat daher entweder die Formel (I, R=H) oder (II, R=H), und die entsprechende Säure der β-Reihe dementsprechend die Formel III oder IV.

I 

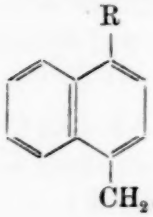
II

III

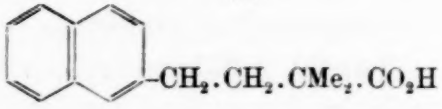
IV

Die Reduktion der zwei Ketosäuren nach Clemmensen ergibt zwei Naphthylbuttersäuren, deren Äthylester sich nicht mit Oxalsäureäthylester verbinden. Hierdurch ist die Gegenwart der gem. Dimethylgruppen in α,α-Stellung zur Carbonylgruppe bewiesen. Es sind daher die Naphthylbuttersäuren (V, R=H und VI). Folglich entsprechen die Ketosäuren den Formeln (II, R=H und IV). Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Haworth[1]) überein, daß das α-Methylbernsteinsäureanhydrid bei der Kondensation mit Naphthalin Naphthoylpropionsäuren bildet, in denen das Methyl weiter von der Ketogruppe entfernt ist.

V

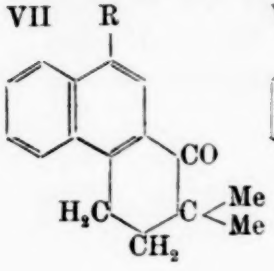


VI

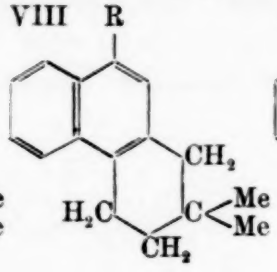


α,α-Dimethyl-γ-1-naphthylbuttersäure (V, R=H) und α,α-Dimethyl-γ-2-naphthylbuttersäure (VI) wurden durch 85%-ige Schwefelsäure ringgeschlossen und ergaben 1-Keto-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VII, R=H) und 4-Keto-3,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (IX). Die Ausbeuten betrugen 80 und 82% der theoretischen. Diese zwei Ketophenanthrene wurden nach Clemmensen leicht zu 2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrenen (VIII, R=H) und 3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (X) reduziert.

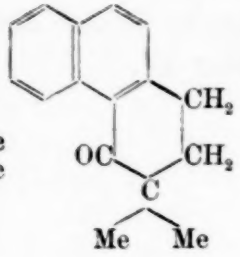
VII



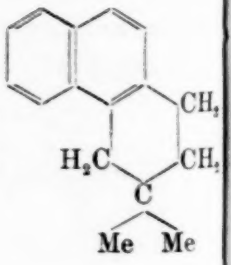
VIII



IX



X



[1]) J. chem. Soc. London **1932**, 1125.

In gleicher Weise wurde das 2,2,9-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren synthetisch aus α-Methylnaphthalin und as-Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid dargestellt. Die Friedel-Kraft-Reaktion ergab nur eine Ketosäure. Da diese Säure bei der Oxydation mit Natriumhypochloritlösung 4-Methyl-1-naphthoesäure lieferte, kann die Ketosäure entweder I (R=Me) oder II (R=Me) sein. In Übereinstimmung mit der Struktur der aus Naphthalin und as-Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid dargestellten Ketosäuren wurde die Konstitution der Säure entsprechend II (R=Me) bestimmt.

Infolge des sehr hohen Schmelzpunktes (202—203°) widersteht die Ketosäure der Reduktion nach Clemmensen, aber diese Schwierigkeit wurde durch Verwendung ihres bei niedriger Temperatur schmelzenden Methylesters überwunden, wobei α,α-Dimethyl-γ-4-methyl-1-naphthyl-buttersäure (V, R=Me) in guter Ausbeute gewonnen wurde[1]). Die bei der Reduktion der Ketosäure II (R=Me) auftretende Schwierigkeit ist der Gegenwart einer Methylgruppe in der Para-Stellung zuzuschreiben.

Bei Ringschluß mit 85%-iger Schwefelsäure ergab die Naphthyl-buttersäure V (R=Me) beinahe die theoretische Ausbeute an 2,2,9-Trimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VII, R=Me), das nach Clemmensen zu 2,2,9-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R=Me) reduziert wurde.

Diese gem. Dialkyl-tetrahydrophenanthrene spalteten in auffallendem Gegensatz zu den in einer früheren Arbeit[2]) beschriebenen gem. Dialkyl-tetralinen bei gelinder Dehydrogenierung mit Selen unter den gewöhnlichen Bedingungen eine der quaternären Alkylgruppen ab. Es lieferten daher 2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R=H) und 2,2,9-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R=Me) die entsprechenden 2-Methyl- und 2,9-Dimethylphenanthrene. Das 3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (X) hingegen lieferte eine Mischung von Kohlenwasserstoffen, aus der 3-Methylphenanthren nicht in reinem Zustand ausgeschieden werden konnte. Die Unmöglichkeit, 3-Methylphenanthren zu isolieren, zusammen mit der starken blauen Fluorescenz des Produkts

[1]) Vgl. Haworth u. Mavin, J. chem. Soc. London **1932**, 2720.
[2]) J. prakt. Chem. [2] **151**, 82 (1938).

der Dehydrogenierung, weist auf die Gegenwart eines Anthracenderivates hin, das scheinbar während des Ringschlusses der α,α-Dimethyl-γ-2-naphthylbuttersäure (VI) gebildet wurde. Aber die geringe Menge des vorhandenen Materials erlaubte die Isolierung der beiden Kohlenwasserstoffe nicht.

Die Leichtigkeit der Dehydrogenierung der gem. Dimethyltetrahydrophenanthrene im Vergleich zu den entsprechenden Derivaten des Tetralins muß ihrem hohen Siedepunkt und ihrer Nichtflüchtigkeit zugeschrieben werden.

Die Bildung von 2-Methylphenanthren und 2,9-Dimethylphenanthren bei der Dehydrogenierung der Kohlenwasserstoffe (VIII, R=H und VIII, R=Me) beweist endgültig die Konstitution der Ketosäuren (II, R=H und II, R=Me), aus denen sie synthetisch dargestellt wurden. Die andere an sich mögliche Konstitution dieser zwei Ketosäuren hätte nach der letzten Dehydrogenierung 3-Methylphenanthren und 3,9-Dimethylphenanthren geliefert.

Versuchsteil

α,α-Dimethyl-β-1-naphthoyl- und α,α-Dimethyl-β-2-naphthoyl-propionsäuren (II, R=H) und (IV)

Eine Mischung von 40 g Naphthalin und 25 g as-Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid wurde langsam einer eiskalten Lösung von 52 g Aluminiumchlorid in 150 ccm Nitrobenzol zugefügt. Die Mischung wurde 6 Stunden lang im Eisbad und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; hierauf wurde sie mittels Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Nitrobenzol und der Überschuß von Naphthalin wurden durch Wasserdampf abgetrieben, wobei das Produkt als hellbräunliche, krystalline Substanz hinterblieb. Diese wurde durch Extraktion mit Sodalösung gereinigt. Das rohe Säuregemisch wurde aus konz. Essigsäure krystallisiert, wodurch 30 g einer farblosen, krystallinen Masse (Schmp. 170—175°) gewonnen wurde. Die Trennung der zwei isomeren, in dieser Mischung enthaltenen Säuren war nur durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus konz. Essigsäure möglich. Das erste Krystallisationsprodukt wurde immer von der noch heißen Mutterlauge getrennt und erneut umkrystallisiert. Nach 8-maliger Umkrystallisation erhielt man

starke Prismen (13 g) vom Schmp. 190—191°, der bei weiterem Krystallisieren nicht mehr anstieg. Zum Schluß wurde das Produkt aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in schönen, farblosen Prismen gewonnen.

0,1254 g Subst.: 0,3444 g CO_2, 0,0712 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$ Ber. C 75,0 H 6,3 Gef. C 74,9 H 6,3

Die heiße essigsaure Mutterlauge gab beim Verdünnen mit heißem Wasser einen Niederschlag von Säurekrystallen, die wiederholt aus Alkohol unter Abtrennung des jeweils ersten Anteils krystallisiert wurden. Diese bildeten ein untrennbares Gemisch von isomeren Säuren, die spätere Fraktion wurde so lange weiter krystallisiert, bis die glatt schmelzende, reine, zweite isomere Säure erhalten wurde. Schmp. 170°. Ausbeute 9 g.

0,1014 g Subst.: 0,2782 g CO_2, 0,0576 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$ Ber. C 75,0 H 6,3 Gef. C 74,8 H 6,3

Oxydation der Ketosäure (Schmp. 190—191°) mit einer Lösung von Natronhypobromit:

0,5 g der in Ätznatronlösung gelösten Ketosäure wurden mit Natronhypobromitlösung (gewonnen aus 6 g Brom und 200 ccm 10%-iger NaOH-Lösung) zuerst kalt und dann im warmen Wasserbad behandelt. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther extrahiert und die wäßrige Lösung mit schwefliger Säure und Schwefelsäure angesäuert, worauf sich das Oxydationsprodukt abschied. Es krystallisiert aus verd. Alkohol in Blättchen. Schmp. 159°. Der Schmelzpunkt einer Mischung mit authentischer α-Naphthoesäure war 159°.

Die Oxydation der Ketonsäure (Schmp. 170°) wurde ebenso durchgeführt. Aus verd. Alkohol krystallisierte das Oxydationsprodukt in Nadeln. Der Schmelzpunkt von 180° blieb auch bei Mischung mit authentischer β-Naphthoesäure unverändert.

α,α-Dimethyl-γ-1-naphthylbuttersäure (V, R = H)

12 g α,α-Dimethyl-β-1-naphthoylpropionsäure wurden mit 60 g amalgamiertem Zink und 60 ccm konz. Salzsäure 18 Stdn. lang gekocht. Das Reduktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und der Rückstand nach Entfernung des Lösungsmittels durch Extraktion mit Sodalauge gereinigt. Man erhielt eine klebrige Masse. Das gereinigte Produkt ging bei der

Destillation unter 5 mm Druck bei 200° als ein dickes Öl über, das rasch beim Verrühren mit ein wenig Petroläther (Sdp. 50—60°) erstarrte; hieraus krystallisiert, hatte es den Schmelzpunkt von 99—101°. Ausbeute 5,5 g.

0,0996 g Subst.: 0,2890 g CO_2, 0,0672 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2$ Ber. C 79,3 H 7,4 Gef. C 79,1 H 7,5

Der Äthylester wurde aus der Säure durch alkoholische Salzsäure bereitet; er bildet ein farbloses Öl vom $Sdp._6$ 116 bis 118°.

0,0876 g Subst.: 0,2564 g CO_2, 0,0646 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O_2$ Ber. C 80,0 H 8,1 Gef. C 79,8 H 8,2

Der Äthylester ließ sich nicht mit Äthyloxalat durch Kaliumäthylat kondensieren.

1-Keto-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VII, R=H)

8,5 g α,α-Dimethyl-γ-1-naphthylbuttersäure wurde mit Schwefelsäure (konz. Säure 25,5 ccm und 8,5 ccm Wasser) im Wasserbad $1^1/_2$ Stunden lang erhitzt. Das ringgeschlossene Produkt krystallisierte aus Petroläther (Sdp. 40—60°) in farblosen Würfeln, Schmp. 69°. Ausbeute 6,4 g, d. s. 82% d. Th.

0,0918 g Subst.: 0,2982 g CO_2, 0,0464 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O$ Ber. C 88,9 H 5,5 Gef. C 88,6 H 5,6

2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R=H)

5 g des vorstehenden Keto-phenanthrenderivates wurde mit 25 g amalgamiertem Zink und 25 ccm Salzsäure 24 Stunden hindurch erhitzt. Das Produkt wurde über Natron destilliert. Das Ergebnis war eine farblose Flüssigkeit. $Sdp._6$ 161—163°. Ausbeute 3,3 g.

0,1088 g Subst.: 0,3640 g CO_2, 0,0852 g H_2O.

$C_{16}H_{18}$ Ber. C 91,4 H 8,6 Gef. C 91,2 H 8,7

Selendehydrogenierung des 2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrens:

2,5 g des Tetrahydrophenanthrenderivates wurden im Metallbad mit 4 g Selen 6 Stunden lang auf 250—300° und dann

24 Stunden auf 300—340° erhitzt. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand über Natrium destilliert. Das farblose Destillat (1,3 g) wurde mit konz. alkoholischer Lösung von 1,5 g Pikrinsäure erwärmt, worauf sich das Pikrat in glänzenden, gelben Nadeln ausschied. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert; Schmelzpunkt 117—118°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des authentischen 2-Methylphenanthrens war unverändert.

0,1214 g Subst.: 0,2658 g CO_2, 0,0404 g H_2O.

$C_{21}H_{15}O_7N_3$ Ber. C 59,9 H 3,6 Gef. C 59,7 H 3,7

Das Pikrat wurde mittels Äther und verd. Ammoniak zerlegt und der Kohlenwasserstoff aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisiert; Schmp. 55—56°. Der Schmelzpunkt einer Mischung mit authentischem 2-Methylphenanthren war ebenfalls 55—56°.

α,α-Dimethyl-γ-2-naphthylbuttersäure (VI)

15 g α,α-Dimethyl-β-2-naphthoylpropionsäure wurden mit 75 g amalgamiertem Zink und 75 ccm konz. Salzsäure reduziert. Das Produkt wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Gewonnen wurde eine dickliche, farblose Flüssigkeit, $Sdp._5$ 200—205°, die beim Verrühren mit Petroläther (Sdp. 50—60°) rasch erstarrte. Ausbeute 8 g. Die Säure krystallisierte aus Petroläther (Sdp. 70—80°) in Büscheln von Nadeln; Schmp. 133—135°.

0,0994 g Subst.: 0,2888 g CO_2, 0,0659 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2$ Ber. 79,3 H 7,4 Gef. C 79,2 H 7,4

4-Keto-3,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (IX)

α,α-Dimethyl-γ-2-naphthylbuttersäure (7,2 g) wurde mit einem Gemisch von 21,6 ccm konz. Schwefelsäure und 7,2 ccm Wasser im Dampfbad $1^1/_2$ Stunden hindurch erhitzt. Das Produkt wurde in Eis gegossen, mit Äther ausgezogen und mit verd. Ammoniak gewaschen. Nach der Abtreibung des Äthers wurde der Rückstand destilliert, wobei eine dicke Flüssigkeit bei 185—187°/8 mm überging. Ausbeute 4,5 g, d. s. 80% d. Th.

0,0852 g Subst.: 0,2772 g CO_2, 0,0429 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O$ Ber. C 88,9 H 5,5 Gef. C 88,7 H 5,6

3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (X)

4 g der vorbeschriebenen Ketoverbindung wurden durch 24-stündiges Erhitzen mit 20 g amalgamierten Zink und 20 ccm konz. Salzsäure reduziert. Das Produkt wurde mit Äther ausgezogen, gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. Es ist ein farbloses Öl, $Sdp._7$ 155—157°. Ausbeute 2,8 g.

0,0874 g Subst.: 0,2922 g CO_2, 0,0684 g H_2O.

$C_{16}H_{18}$ Ber. C 91,4 H 8,6 Gef. C 91,2 H 8,7

Dehydrogenierung des 3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrens mit Selen:

Der Kohlenwasserstoff (2,5 g) wurde 6 Stunden lang auf 280—300° und dann 24 Stunden auf 320—340° mit Selen erhitzt. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel verdampft und der feste Rückstand (0,8 g) mit konz. alkoholischer Lösung von Pikrinsäure (1 g) behandelt. Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln, die nicht glatt schmolzen. Die Substanz wurde bei 100° weich und schmolz vollständig bei 118°. Der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff krystallisierte aus Alkohol in farblosen, blau fluorescierenden Blättchen. Durch Erhitzen erweichte er bei 61° und schmolz bei 85°.

0,0841 g Subst.: 0,2880 g CO_2, 0,0454 g H_2O.

$C_{15}H_{12}$ Ber. C 93,8 H 6,2 Gef. C 93,4 H 6,0

α,α-Dimethyl-β-(4-methyl)-1-naphthoylpropionsäure (II, R = Me)

Eine Mischung von 30 g α-Methylnaphthalin und 25 g Dimethylbernsteinsäureanhydrid wurde langsam einer eiskalten Lösung von 52 g Aluminiumchlorid in 150 ccm Nitrobenzol hinzugefügt. Die Mischung stand 6 Stunden im Eisbad und 12 Stunden bei Zimmertemperatur; sie wurde mittels Eis und Salzsäure zersetzt und der Überschuß von Methylnaphthalin und Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Das Produkt, ein leicht gefärbtes, krystallines Pulver wurde durch Extraktion mit Sodalösung gereinigt und krystallisierte aus konz. Essigsäure. Ausbeute 38 g, Schmp. 200—203°. Die Umkrystallisation aus Alkohol (Tierkohle), in dem es schwer löslich war, lieferte feine, lange Nadeln, Schmp. 202—203°. Die essigsaure Mutterlauge

ergab beim Verdünnen mit Wasser eine geringe Säuremenge (6 g), die nach Umkrystallisation mit Alkohol bei 197—199° schmolz und den oben genannten Schmp. 202—203° der höher schmelzenden Hauptmenge nicht herabdrückte.

0,1208 g Subst.: 0,3344 g CO_2, 0,0728 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_3$ Ber. C 75,5 H 6,7 Gef. C 75,5 H 6,7

Der Methylester wurde aus der Säure durch methylalkoholische Salzsäure bereitet; er krystallisierte aus Petroläther (Sdp. 50—60°) in farblosen Platten, Schmp. 77°.

0,1086 g Subst.: 0,3028 g CO_2, 0,0684 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_3$ Ber. C 76,1 H 7,1 Gef. C 76,0 H 7,0

Oxydation der α,α-Dimethyl-β-(4-methyl)-1-naphthoylpropionsäure mit Natronhypochloritlösung

Aus 2,1 g Kaliumpermanganat und 15 ccm konz. Salzsäure freigemachtes Chlor wurde in 100 ccm einer 10%-igen Natronlauge absorbiert, 1,1 g Ketosäure zugefügt und $1^1/_2$ Stunden lang vorsichtig gekocht. Die alkalische Lösung wurde vom öligen Rückstand abgetrennt und mit schwefliger und Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Säure krystallisierte aus verd. Essigsäure in Nadeln, Schmp. 175—176°. Der Mischschmelzpunkt mit einer nach Meyer und Sieglitz[1]) hergestellten 1-Methyl-4-naphthoesäure war der gleiche.

α,α-Dimethyl-γ-(4-methyl)-1-naphthylbuttersäure (V, R = Me)

Die vorher beschriebene Ketosäure konnte nach der Clemmensen-Methode nicht reduziert werden; deshalb wurde ihr Methylester zur Reduktion verwendet. 12 g Methylester wurde mit 60 g amalgamiertem Zink und 60 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden erhitzt. Das Produkt wurde mit Äther ausgezogen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit alkoholischem Kali hydrolysiert. Die reduzierte Säure bildete eine halbfeste Masse und wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, wobei sie als dicke Flüssigkeit überging (Sdp.$_5$ 200—215°), die beim Verrühren mit Petroläther (Sdp. 50°

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1839 (1922).

bis 60°) rasch erstarrte und aus Petroläther (Sdp. 70—80°) in Nadelbüscheln krystallisierte; Schmp. 105—106°. Ausbeute 5 g.

0,0982 g Subst.: 0,2864 g CO_2, 0,0698 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_2$ Ber. C 79,7 H 7,8 Gef. C 79,5 H 7,9

1-Keto-2,2,9-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VII, R = Me)

8,5 g der vorher beschriebenen Buttersäure wurden durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen im Dampfbad mittels 85%-iger Schwefelsäure (25 ccm H_2SO_4, 8,5 ccm H_2O) ringgeschlossen. Das Produkt wurde mit Eis abgeschieden, in festem Zustand mit Äther extrahiert und mit verd. Ammoniak gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein krystallines Produkt gewonnen; Ausbeute 7 g, d. i. beinahe die theoretische. Bei Krystallisation aus Benzin (Sdp. 70—80°) entstanden Nadeln, Schmp. 123°.

0,1138 g Subst.: 0,3572 g CO_2, 0,0778 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O$ Ber. C 85,7 H 7,6 Gef. C 85,6 H 7,6

2,2,9-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII, R = Me)

5 g der Ketoverbindung VII (R = Me) wurden mit 25 g amalgamiertem Zink und 25 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden gekocht. Das feste Produkt wurde mit Äther extrahiert, gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft. Der ölige Rückstand wurde rasch fest und krystallisierte aus Benzin (Sdp. 50 bis 60°) in Nadeln, Schmp. 90—91°. Ausbeute 3,4 g.

0,1066 g Subst.: 0,3554 g CO_2, 0,0854 g H_2O.

$C_{17}H_{20}$ Ber. C 91,1 H 8,9 Gef. C 90,9 H 8,9

Selendehydrogenierung des 2,2,9-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrens:

Der Kohlenwasserstoff (3 g) wurde mit 6 g Selen 6 Stunden lang auf 280—300° und dann 24 Stunden auf 320—340° erhitzt. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen und das Lösungsmittel verdampft. Die Destillation des Rückstandes über Natrium ergab eine farblose Flüssigkeit vom $Sdp._5$ 190 bis 195°. Das Destillat (1,7 g) erstarrte beim Abkühlen lang-

sam zu einer farblosen körnigen Masse. Diese wurde mit in Alkohol gelöster Pikrinsäure (2 g) erwärmt, worauf sich das Pikrat ausschied. Aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, krystallisierte es in leuchtend orangegelben Nadeln, Schmelzpunkt 136—137°.

0,1016 g Subst.: 0,2262 g CO_2, 0,0356 g H_2O.

$C_{22}H_{17}O_7N_3$ Ber. C 60,7 H 3,9 Gef. C 60,7 H 3,9

Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Pikrat durch verd. Ammoniak in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther verdampft, worauf der Rückstand unter Kühlung und Umrühren langsam fest wurde. Aus Alkohol krystallisierte er in Blättchen, Schmelzpunkt 55—56°.

0,0830 g Subst.: 0,2838 g CO_2, 0,0508 g H_2O.

$C_{16}H_{14}$ Ber. C 93,2 H 6,8 Gef. C 93,2 H 6,8

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Haworth[1]) hergestellten 2,9-Dimethylphenanthren war 55—56°. Der Schmelzpunkt der Mischung des Pikrates mit einer gleichen Menge des Pikrates von 2,9-Dimethylphenanthren war unverändert.

Es ist dem Verfasser ein Bedürfnis, Herrn Dr. J. C. Bardhan für sein starkes Interesse an dieser Untersuchung, und dem Vorstand, den Herren B. M. Sen und Dr. M. Q. Khuda für die gewährte Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit den herzlichsten Dank auszusprechen.

[1]) J. chem. Soc. London **1934**, 459.

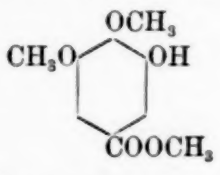
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

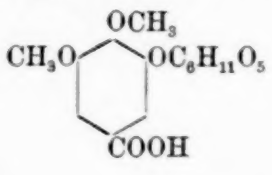
Die Synthese einer neuen Glucogallussäure

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 14. Dezember 1938)

In der Literatur sind bisher zwei synthetische Glucogallussäuren beschrieben. Die zuerst dargestellte ist die Glucosyringasäure[1]), die ich schon vor längerer Zeit aus Syringasäuremethylester und Acetobromglucose gewonnen habe. Die andere Glucosidsäure ist die von Fischer und Strauss[2]) dargestellte Glucogallussäure. Bei beiden Verbindungen ist die Glucose mit der paraständigen Hydroxylgruppe verknüpft, denn die Glucogallussäure geht durch vollständige Methylierung mittels Diazomethan in die Glucosyringasäure über. Aus dem Pflanzenreich sind auch solche Glucogallussäurederivate isoliert worden, bei denen die Glucose mit der metaständigen Hydroxylgruppe verknüpft ist. So ist aus der Veilchenwurzel Iris florentina ein Iridin[3]) genanntes Glucosid isoliert worden, in welchem die Glucose mit der metaständigen Hydroxylgruppe der Gallussäure verknüpft ist. Ich versuchte schon lange die Synthese dieser Verbindung nach der genannten Methode in wäßrig-acetonischer Lösung, jedoch ohne Erfolg. Die Kondensation gelingt indessen sehr gut in wasserfreiem Medium nach dem Verfahren von Takahashi[4]). Wenn man 3,4-Dimethylgallussäuremethylester (I) und α-Acetobromglucose in Chinolin löst

I 

II 

[1]) J. prakt. Chem. [2] **82**, 271 (1910).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3773 (1912).
[3]) ebenda **26**, 2010 (1893). [4]) C. **1926**, I, 1646 (1912).

und Silberoxyd hinzufügt, so erfolgt Kondensation, und es entsteht Tetraacetylgluco-3,4-dimethylgallussäure-methylester. Die zweite Phase der Synthese gestaltet sich wie bei der Synthese der Glucosyringasäure. Bei der Verseifung mit kaltem Barytwasser werden nicht nur die Acylgruppen abgespalten, sondern die an der Carboxylgruppe befindliche Methylgruppe verseift und es entsteht in guter Ausbeute die Gluco-3,4-dimethylgallussäure. Diese besitzt ganz andere Eigenschaften als die isomere Glucosyringasäure.

Experimenteller Teil

Tetraacetylgluco-3,4-dimethylgallussäuremethylester

Die zur Darstellung dieser Verbindung nötige 3,4-Dimethylgallussäure stellte ich nach meiner Vorschrift[1]) dar. Diese wurde durch Salzsäuregas und Methylalkohol in ihren Methylester umgewandelt und aus Ligroin umkrystallisiert. 3,6 g 3,4-Dimethylgallussäuremethylester wurden in 10 ccm wasserfreiem Chinolin gelöst, 9,1 g α-Acetobromglucose hinzugefügt und mit Glasstab so lange gerührt bis die Acetobromglucose vollständig gelöst wurde. Dann fügt man 4,7 g aktives vollkommen trockenes Silberoxyd hinzu und rührt kräftig. Nach einigen Minuten beginnt die Reaktion; man rührt noch 20 Min. und sorgt durch zeitweises Einstellen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser, daß die Temperatur während der ganzen Zeit nicht über Zimmertemperatur steige. Dann wurde das Reaktionsgefäß 1 Stunde in einen Exsiccator gestellt. Die mit 30 ccm Eisessig übergossene Reaktionsmasse wurde 10 Minuten lang gerührt und dann durch ein Faltenfilter in 1 Liter Wasser filtriert, wobei sich das Reaktionsprodukt ausscheidet. Sie wurde mit 20 ccm Eisessig ausgewaschen und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde auf einem Faltenfilter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Dann wurde es in Methylalkohol gelöst, von wenig Silberverbindungen durch Filtration getrennt und der Alkohol abdestilliert. Das so erhaltene ölige Reaktionsprodukt zeigte keine Neigung zur Krystallisation und wurde wie nachfolgend, direkt verseift.

[1]) Liebigs Ann. Chem. **449**, 102 (1926).

Gluco-3,4-dimethylgallussäure

4 g der Acetylverbindung wurden mit 200 ccm 6%-iger Barytlauge 20 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine kräftig durchgeschüttelt. Von wenig ungelöstem Produkt wurde abfiltriert und in die Lösung 2 Stunden lang Kohlendioxyd eingeleitet. Dann wurde das Bariumcarbonat filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Aus dem Filtrate wurde das Barium quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur mit verd. Schwefelsäure ausgefällt und durch eine Pukallsche Tonzelle vom Bariumsulfat getrennt. Die Lösung wurde i. V. bei 40° auf ein kleines Volumen eingeengt und dieses im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure vollkommen eingetrocknet. Die pulverisierte Masse wurde mit Essigsäureäthylester verrührt und der Extrakt eingeengt. Hierbei krystallisierte die Glucosidsäure aus. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Essigester nochmals umkrystallisiert.

4,400 mg Subst.: 8,060 mg CO_2. 2,295 mg H_2O.

$C_{15}H_{20}O_{10}$ Ber. C 50,00 H 5,55 Gef. C 49,95 H 5,79

Die Gluco-3,4-dimethylgallussäure krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 197—198° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser.

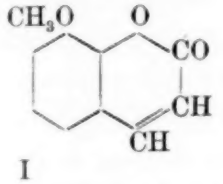
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des 8-Methoxy-6-oxycumarins

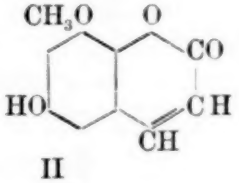
Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 14. Dezember 1938)

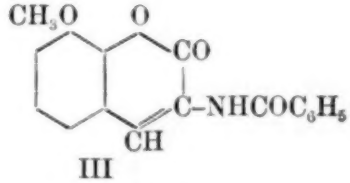
Im Pflanzenreich sind die Dioxycumarine und ihre Alkyläther wie Citropten, Äsculetin, Scopoletin, Ayapin, Daphnetin sehr verbreitet. Untersuchungen, die ich vor längerer Zeit über o-Vanillin in diesem Journal[1]) veröffentlichte, führten mich zur Synthese des 8-Methoxy-6-oxycumarins. Aus o-Vanillin erhält man nach der Perkinschen Reaktion das 8-Methoxycumarin (I).



I



II



III

Nach den Untersuchungen von G. Bargellini[2]) gehen die Cumarine in alkalischer Lösung durch Kaliumpersulfat in 6-Oxycumarine über. Löst man 8-Methoxycumarin in Alkali und fügt Kaliumpersulfat hinzu, so entsteht nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur daraus 8-Methoxy-6-oxy-cumarin (II).

Außerdem untersuchte ich auch die Einwirkung von Hippursäure auf o-Vanillin. Normalerweise erfolgt bei der Kondensation der aromatischen Aldehyde mit Hippursäure unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser die Bildung von Azlactonen. Bei der Einwirkung von Hippursäure auf o-Vanillin erfolgte die Reaktion zum Teil abnormal, denn neben dem gelben Azlacton entstand auch ein farbloses Cumarinderivat, nämlich 8-Methoxy-3-benzoylaminocumarin (III).

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] **112**, 60 (1926).

[2]) Gazz. chim. ital. **46**, 249 (1916).

Experimenteller Teil

o-Methoxy-cumarin

Diese Verbindung ist von F. A. M. Noelting in einer schwer zugänglichen Zeitschrift beschrieben und mir nur der kurze Auszug des Chem. Zentralblattes[1]) bekannt, in dem sich keine experimentellen Angaben vorfinden. Ich mußte deshalb selber die besten Versuchsbedingungen erproben, denn es zeigte sich, daß je nach den Versuchsbedingungen zum größten Teil eine andere, von Noelting übersehene Verbindung (nämlich die entsprechende Zimtsäure) auch entstehen kann. 10 g o-Vanillin wurden mit 20 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang im Ölbade auf 170° bis 175° erhitzt (Außentemperatur). Dann wurde das Reaktionsprodukt 1 Stunde lang mit Wasserdampf destilliert und der Inhalt des Destillationskolbens (750 ccm) heiß durch ein Faltenfilter gegossen. Das Filtrat wurde in Eiswasser gestellt, wobei das o-Methoxycumarin bald auskrystallisierte und auf Ton getrocknet wurde. Der im Destillationskolben zurückbleibende ölige Anteil wurde mit 1 Liter Wasser ausgekocht und lieferte nach der Filtration eine zweite Krystallisation. Gesamtausbeute 4,6 g. Aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert schmilzt die Substanz bei 88° wie früher angegeben[2]).

10 g o-Vanillin wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid und 20 g Natriumacetat 8 Stunden lang im Ölbade auf 175—180° erhitzt. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert und heiß filtriert. Beim Abkühlen schieden sich 2 g Cumarin aus. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure angesäuert und lieferte 3-Methoxy-2-acetoxyzimtsäure (3,2 g). Aus siedendem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert, bildet sie farblose Nadeln, die bei 153—154° schmelzen.

8-Methoxy-6-oxycumarin

5 g Methoxycumarin wurden in 8 g Natriumhydroxyd und 80 ccm Wasser heiß aufgelöst. Die Lösung wurde in Eiswasser gestellt und 1 g Ferrosulfat, in wenig Wasser gelöst, hinzu-

[1]) Bull. Soc. ind. Mulhouse **79**, 401 (1909); C. **1910**, I, 1880.
[2]) A. a. O.

gefügt. Eine Lösung von 17 g Kaliumpersulfat in 350 ccm Wasser wurde nach und nach unter ständiger Kühlung auf 16—18° hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser abgekühlt und mit einer abgekühlten Mischung von 12 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser angesäuert. Die eiskalte Lösung wurde durch ein Faltenfilter gegossen und der Niederschlag mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Äther 3-mal extrahiert, wodurch unverändertes Ausgangsmaterial entfernt wurde. Zur Hydrolyse des bei dieser Reaktion entstandenen Phenylschwefelsäurederivates wurde die Lösung $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde 3-mal mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung filtriert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rückstand wurde aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

4,720 mg Subst.: 10,790 mg CO_2, 1,890 mg H_2O.

$C_{10}H_8O_4$ Ber. C 62,50 H 4,16 Gef. C 62,28 H 4,45

Die Verbindung bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 239—240° schmelzen.

Kondensation von Hippursäure mit o-Vanillin.

Während die übrigen Azlactone schon bei Wasserbadtemperatur entstehen, mußten bei dieser Kondensation die Komponenten im Ölbade erhitzt werden.

5 g o-Vanillin. 7 g Hippursäure, 2,5 g wasserfreies Natriumacetat und 13 ccm Essigsäureanhydrid wurden im Ölbade 3 Stunden lang auf 115—120° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Alkohol versetzt, filtriert, dann mit Wasser und nochmals mit Alkohol gewaschen und schließlich auf Tonteller getrocknet. Ausbeute 5 g. Diese 5 g Substanz wurden mit 200 ccm Alkohol 1 Stunde lang am Rückflußkühler extrahiert und der Alkohol heiß abfiltriert. Beim Erkalten schieden sich 2,1 g gelbe Krystalle ab, die zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

0,1675 g Subst.: 0,4165 g CO_2, 0,0690 g H_2O.

$C_{19}H_{15}O_5N$ Ber. C 67,65 H 4,45 Gef. C 67,76 H 4,57

Das 3-Methoxy-2-acetoxy(α)-benzoyliminozimtsäureanhydrid bildet gelbe Nadeln, die bei 158—159° schmelzen.

Die bei der ersten Extraktion zurückgebliebene Substanz wurde aus 400 ccm Alkohol umkrystallisiert und schied 1,6 g einer farblosen Verbindung aus, die nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1680 g Subst.: 7,05 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$ Ber. N 4,71 Gef. N 4,80

Die Substanz ist nach der Analyse 8-Methoxy-3-benzoylaminocumarin und bildet farblose Nadeln vom Schmp. 207–208°.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Arylierte Chlorostibiate und Chlorostibanate

Von **Paul Pfeiffer** und **Paul Schmidt**

(Eingegangen am 16. Dezember 1938)

Vor längerer Zeit sind von dem einen von uns [P. Pfeiffer[1])] alkylierte Chloro- und Bromostanneate der Formeln (R = Alkyl oder Aryl):

$[RSnCl_5]Me_2$, $[RSnBr_5]Me_2$,
$[R_2SnCl_4]Me_2$, $[R_2SnBr_4]Me_2$,
$[R_3SnCl_3]Me_2$, $[R_3SnBr_3]Me_2$

beschrieben worden. Sie entsprechen nach Zusammensetzung und Eigenschaften ganz den Hexachlorostanneaten und Hexabromostanneaten:

$[SnCl_6]Me_2$ und $[SnBr_6]Me_2$,

von denen sie sich durch schrittweisen Ersatz von Halogenatomen durch organische Reste ableiten. Diese organisch substituierten Halogenosalze sind von wesentlicher Bedeutung für die Theorie der Doppelhalogenide.

Es war von vornherein anzunehmen, daß sich Halogenosalze dieser Art nicht nur vom Zinn ableiten würden. In der Tat konnte H. Schmidt[2]) in seiner bekannten Arbeit über organische Antimonverbindungen zeigen, daß auch beim fünfwertigen Antimon arylierte Halogenosalze existieren, also bei demjenigen Element, welches im periodischen System in Nach-

[1]) P. Pfeiffer, B. Friedmann u. H. Rekate, Liebigs Ann. Chem. **376**, 310 (1910).

[2]) Liebigs Ann. Chem. **421**, 174 (1920).

barstellung zum Zinn steht. Die folgenden Arylo-chlorostibanate wurden von H. Schmidt analysiert:

$[C_6H_5.SbCl_5]NH_4$, $[m\text{-}NO_2.C_6H_4.SbCl_5]NH_4$, $[p\text{-}Cl.C_6H_4.SbCl_5]NH_4$;

sie sind wichtig für die Reindarstellung der Arylstibonsäuren $R.SbO_3H_2$.

Vor kurzem haben auch P. Pfeiffer und P. Schneider[1]) einige Arylo-chlorostibanate dargestellt[2]):

$[p\text{-}CH_3O.C_6H_4.SbCl_5]H$ Py, $[p\text{-}CH_3O.C_6H_4.SbCl_5]H$ Ch.

Vor allem aber ist es ihnen gelungen, auch Arylo-chlorostibiate, also arylierte Chlorosalze des dreiwertigen Antimons zu erhalten:

$[C_6H_5.SbCl_3]H$ Py, $[p\text{-}CH_3.C_6H_4.SbCl_3]H$ Py,
$[C_6H_5.SbCl_3]H$ Ch, $[p\text{-}CH_3.C_6H_4.SbCl_3]H$ Ch,

die in ihrer Konstitution durchaus den rein anorganischen Chlorostibiaten

$[SbCl_4]Me$

entsprechen.

Unsere eigenen Versuche geben eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse über arylierte Chlorostibiate und Chlorostibanate. Sie zeigen, daß diese Salze ganz allgemein den gleichen Typen angehören, wie die rein anorganischen Doppelhalogenide des Antimons, und daß außer den bisher näher untersuchten monoarylierten Stibanaten $[R.SbCl_5]Me$ auch diarylierte Stibanate existieren. Diesen kommt die Konstitutionsformel:

$[R_2SbCl_4]Me$

zu, so daß der Doppelsalztypus erhalten bleibt, gleichgültig ob ein oder zwei Arylreste in den Komplex eintreten.

Zu den obigen Arylo-trichlorostibiaten kommen die folgenden vier hinzu:

$[m\text{-}Cl.C_6H_4.SbCl_3]H$ Py, $[\alpha\text{-}C_{10}H_7.SbCl_3]H$ Py,
$[m\text{-}Cl.C_6H_4.SbCl_3]H$ Ch, $[\beta\text{-}C_{10}H_7.SbCl_3]H$ Py,

von denen die der Naphthalinreihe ein besonderes Interesse verdienen, da sie uns zeigen, daß ebenso wie der Phenylrest

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 50 (1935).

[2]) Py = Pyridin, Ch = Chinolin.

auch der α- und β-Naphthylrest in den Doppelchloriden ein Chloratom ersetzen kann.

Sie sind sämtlich gut krystallisiert und geben mit Schwefelwasserstoff, wie auch die von Pfeiffer und Schneider untersuchten Salze, hellgelbe Niederschläge arylierter Antimontrisulfide, welche aber nicht analysiert wurden.

Von den neuen Arylo-pentochlorostibanaten (mit 5-wertigem Antimon) seien zunächst die folgenden erwähnt, die sich in Zusammensetzung und Eigenschaften eng an die bisher schon bekannten Vertreter der Reihe anschließen:

$[C_6H_5.SbCl_5]H\ Py$, $[m\text{-}Cl.C_6H_4.SbCl_5]H\ Py$,
$[m\text{-}Cl.C_6H_4.SbCl_5]NH_4$, $[m\text{-}Cl.C_6H_4.SbCl_5]H\ Ch$.

Außerdem beschreiben wir die naphthylhaltigen Chlorosalze:

$[\alpha\text{-}C_{10}H_7.SbCl_5]NH_4$, $[\beta\text{-}C_{10}H_7.SbCl_5]H\ Py$,
$[\alpha\text{-}C_{10}H_7.SbCl_5]HPy$, $[\beta\text{-}C_{10}H_7.SbCl_5]H\ Ch$,

und das entsprechende Bromosalz:

$[\beta\text{-}C_{10}H_7.SbBr_5]H\ Py$.

Aus der Zusammensetzung all dieser Salze ersehen wir, daß der Grundtypus der Halogenostibanate

$[SbCl_6]Me$

erhalten bleibt, wenn die Chloratome durch Phenylreste, Naphthylreste oder auch Bromatome ersetzt werden. Stets gehorchen die Stibanate der Koordinationszahl 6 für Antimon.

Vergleichen wir nun die Stibiate mit 3-wertigem und die Stibanate mit 5-wertigem Antimon in ihrer Zusammensetzung miteinander, so ergibt sich das folgende Bild:

3-wertiges Sb: Koordinationszahl 4,
5-wertiges Sb: Koordinationszahl 6.

Die Koordinationszahl des Antimons ist also eine Funktion seiner Wertigkeit; die Natur der Liganden spielt keine wesentliche Rolle.

Über die Darstellung unserer Komplexsalze sei folgendes mitgeteilt: Ausgangsprodukte für die Chlorostibanate sind die Arylstibonsäuren (I), für die Chlorostibiate die Arylstibinoxyde (II):

I. $R.SbO_3H_2$, II. $R.SbO$,

welch letztere Reduktionsprodukte der Stibonsäuren sind. Läßt man nach dem Vorgehen von H. Schmidt auf diese sauerstoffhaltigen Verbindungen Lösungen von Pyridin bzw. Chinolin in konz. Salzsäure einwirken, so gehen sie in die arylierten Halogenosalze über, die sofort in krystallinischer Form ausfallen.

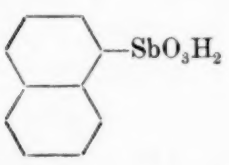
Die Arylstibonsäuren selbst sind mehr oder weniger leicht aus den entsprechenden aromatischen Aminen zugänglich, die durch Diazotieren und Versetzen der Diazoniumsalzlösungen mit einer salzsauren Lösung von Antimontrioxyd zunächst in die Tetrachlorostibiate $[R.N_2](SbCl_4)$ übergeführt werden, die ihrerseits beim Behandeln mit Alkali[1]) die gewünschten Stibonsäuren geben.

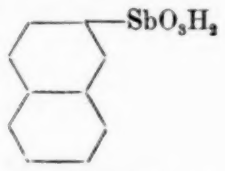
Von den drei von uns isolierten Diazoniumsalzen

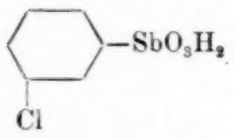
$$[\alpha\text{-}C_{10}H_7N_2](SbCl_4),$$
$$[\beta\text{-}C_{10}H_7N_2](SbCl_4),$$
$$[m\text{-}ClC_6H_4N_2](SbCl_4)$$

sind die beiden ersteren schon von P. May[2]) erhalten worden, allerdings nur in unreinem Zustand, in Form amorpher, brauner Pulver. Bei zweckmäßiger Abänderung der Arbeitsbedingungen krystallisieren die drei Salze[3]) in schönen, goldgelben Nadeln, die sich aus rauchender Salzsäure umkrystallisieren lassen, also recht stabil sind.

Behandelt man nun diese Diazoniumsalze mit wäßrigem Alkali, so gehen sie unter Erhöhung der Wertigkeit des Antimons von drei auf fünf in die gesuchten Stibonsäuren







über, von denen das α-Naphthylderivat durch die Arbeiten von W. Kridell und St. Basterfield[4]) und von F. F. Blicke

[1]) Vgl. hierzu H. Schmidt, a. a. O.
[2]) J. chem. Soc., London **101**, 1039 (1912).
[3]) Das Salz der Chlorbenzolreihe wurde von uns nicht analysiert.
[4]) Trans. Roy. Soc. Canada **1929**, III, 45.

und U. O. Oakdale[1]), das β-Naphthylderivat durch eine Arbeit von M. E. Brinnand und seinen Mitarbeitern[2]) bekannt geworden ist. Da die bisherigen Angaben über Darstellung und Eigenschaften der beiden Verbindungen recht lückenhaft sind, so haben wir sie etwas genauer untersucht. Leider gelang es uns nicht, gute Ausbeuten zu erzielen. So kamen wir bei der Darstellung der β-Naphthylverbindung trotz zahlreicher Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht über 2% Ausbeute hinaus.

Eine weit bessere Ausbeute wird bei der Darstellung der m-Chlorphenylstibonsäure erreicht; sie wird bereits in einem Patent von H. Schmidt und Fr. Hoffmann[3]) kurz erwähnt. Wir geben im Versuchsteil genauere Angaben über Darstellung und Eigenschaften dieser Säure.

Die Arylstibonsäuren sind stets weiße, amorphe Pulver, deren Lösungen in Salzsäure mit Schwefelwasserstoff schwach gelb gefärbte Niederschläge geben, in denen arylierte Antimonpentasulfide vorliegen.

Versuchsteil

Stibiate

1. Pyridinium-(m-chlorphenylo-trichloro-stibiat)

Zur Darstellung dieses Chlorosalzes stellt man zunächst die m-Chlorphenylstibonsäure dar und reduziert diese zum m-Chlorphenylstilbinoxyd.

m-Chlorphenyl-stibonsäure

Die Säure ist zuerst von H. Schmidt und Fr. Hoffmann[3]) erhalten worden. Eine eingehende Beschreibung der Darstellung liegt aber bisher nicht vor.

Man verdünnt eine heiße Lösung von 25,5 g frisch destilliertem m-Chloranilin in 180 ccm konz. Salzsäure mit 200 ccm Wasser, kühlt die Lösung durch Eintragen von Eisstückchen ab und diazotiert unter Rühren und Kühlen mit Eis

---

[1]) J. Amer. chem. Soc. **55**, 1198 (1935).
[2]) J. chem. Soc., London **1932**, 1815.
[3]) DRP. 493690; C. **1930**, I, 3485.

bei etwa -5^0 mit 13,8 g Natriumnitrit. Nach Beendigung der Diazotierung gibt man unter fortgesetztem Rühren und Kühlen langsam eine Lösung von 29,1 g Antimontrioxyd in 170 ccm rauchender Salzsäure hinzu. Es entsteht sofort ein hellgelber, krystalliner Niederschlag von $(Cl.C_6H_4.N_2)(SbCl_4)$, der abgesaugt und abgepreßt wird. Das Diazoniumsalz zersetzt sich allmählich an der Luft, sehr schnell bei Zugabe von Wasser.

Nun versetzt man das Diazoniumsalz mit überschüssiger 10%-iger Natronlauge, wobei unter Braunfärbung eine starke Stickstoffentwicklung auftritt. Nach einem Tage filtriert man von dem braunen Rückstand ab und fällt aus dem gelben Filtrat durch Neutralisieren mit einer Mineralsäure die rohe, violett bis braun gefärbte m-Chlorphenylstibonsäure aus, saugt sie ab, wäscht sie mit Wasser und löst die feuchte braune Paste, ohne sie vorher zu trocknen, in möglichst wenig heißer konz. Salzsäure auf. Dann filtriert man von einem geringen, schwarzen Rückstand ab und versetzt das Filtrat mit einer kaltgesättigten Lösung von Chlorammonium in konz. Salzsäure. Es fällt nach kurzer Zeit ein lachsfarbener, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig konz. Salzsäure ausgewaschen wird. Es liegt hier das rohe Chlorosalz $[Cl.C_6H_4.SbCl_5]NH_4$ vor. Beim Eintragen in Wasser hydrolysiert das Chlorosalz zu der farblosen m-Chlorphenyl-stibonsäure, die abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wird.

Die m-Chlorphenyl-stibonsäure bildet ein farbloses, amorphes Pulver mit wechselndem Wassergehalt. Die Lösung der Säure in konz. Salzsäure gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben, flockigen Niederschlag. Die Verbindung ist sowohl in Alkalien wie in verd. und konz. Mineralsäuren leicht löslich. Zur Analyse wurde sie 2 Tage lang im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet; sie war dann gewichtskonstant.

0,1552, 0,2436 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß[1]) 10,77, 16,94 ccm n/10-J-Lösung.

$C_6H_6O_3ClSb$ Ber. Sb 42,99 Gef. Sb 42,26, 42,36

[1]) Vgl. hierzu H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 421, 244 (1920).

m-Chlorphenyl-stibinoxyd

Man löst 2 g m-Chlorphenyl-stibonsäure in 10 ccm kalter, rauchender Salzsäure, verdünnt mit 15 ccm Methylalkohol, filtriert und versetzt mit etwa 8 ccm Wasser. Dann leitet man unter Eiskühlung in die Lösung bei Gegenwart einer Spur von Jodkalium Schwefeldioxyd bis zur Sättigung ein (Dauer etwa 1–2 Stdn.) und trägt nach der Reduktion die Lösung langsam, unter Rühren, in eine mit Eis gekühlte, starke, wäßrige Ammoniaklösung ein. Das m-Chlorphenyl-stibinoxyd fällt sofort als farbloser, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser und abs. Alkohol gewaschen wird. Zur Analyse 2-tägiges Trocknen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd; es ist dann Gewichtskonstanz erreicht.

Die salzsaure Lösung des Stibinoxyds gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben, flockigen Niederschlag. Das Oxyd ist unlöslich in Wasser, wäßrigem Kaliumcarbonat und wäßrigem Ätzkali; dagegen löst es sich leicht in verd. Schwefelsäure. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, abgesehen von Eisessig, ist das Oxyd auch in der Wärme unlöslich.

0,1727, 0,2974 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 13,43, 23,30 ccm n/10-J-Lösung.

C_6H_4OClSb Ber. Sb 48,85 Gef. Sb 47,36, 47,37 [1])

Chlorosalz

Man gibt zu einer filtrierten Lösung des Stibinoxyds in Eisessig langsam eine Lösung von Pyridin in konz Salzsäure [2]). Nach einiger Zeit scheiden sich farblose, gut ausgebildete Krystallbüschel aus, die zwischen gehärtetem Filtrierpapier und dann i. V. über Natronkalk getrocknet werden. Das Salz schmilzt bei 117—118°. Es gibt mit verd. Alkalien schon in der Kälte den charakteristischen Geruch nach Pyridin. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Salzes in 50%-iger Essigsäure scheidet sich ein schwach gelber, flockiger Niederschlag aus.

---

[1]) Die Substanz war anscheinend noch nicht ganz wasserfrei.

[2]) Bei diesem und den weiteren Versuchen wurden auf je 10 ccm konz. Salzsäure 10 Tropfen Pyridin genommen.

81,95 mg Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 3,92 ccm n/10-J-Lösung. — 72,74 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,28 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung. — 4,298 mg Subst.: 0,120 ccm N (24°, 757,5 mm).

$C_{11}H_{10}NCl_4Sb$	Ber. Sb 29,02	Cl 25,34	N 3,34
	Gef. „ 29,13	„ 25,74	„ 3,20

2. Chinolinium-(m-chlorphenylo-trichloro-stibiat)

Man versetzt eine filtrierte Lösung des m-Chlorphenylstibinoxyds in Eisessig mit einer Lösung von Chinolin in konz. Salzsäure und überläßt das Reaktionsgemisch im Exsiccator über Natronkalk der Krystallisation. Nach einiger Zeit setzen sich farblose Krystallbüschel ab, die zwischen gehärtetem Filtrierpapier und dann i. V. über Natronkalk getrocknet werden. Das Salz schmilzt bei 118—119° unter Grünfärbung. Mit verd. Alkalien gibt es schon in der Kälte den charakteristischen Geruch nach Chinolin. Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung des Salzes in 50%-iger Essigsäure ein, so fällt ein schwach gelber, flockiger Niederschlag aus.

0,1832 g Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 11,90 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{15}H_{12}NCl_4Sb$	Ber. Cl 22,66	Gef. Cl 23,03

3. Pyridinium-(α-naphthylo-trichloro-stibiat)

Zur Darstellung dieses Chlorosalzes muß man zunächst α-Naphthylamin in α-Naphthyldiazonium-tetrachloro-stibiat überführen, dieses Salz dann in die α-Naphthylstibonsäure verwandeln und die Stibonsäure schließlich zum α-Naphthylantimon(III)-chlorid reduzieren.

α-Naphthyldiazonium-tetrachloro-stibiat

Vgl. hierzu auch P. May[1]). Man trägt 57 g α-Naphthylamin in ein Gemisch von 80 ccm rauchender Salzsäure und 800 ccm Wasser ein, erhitzt das Ganze zum Sieden, kocht die violett gefärbte Lösung mit Tierkohle auf, filtriert heiß und kühlt das farblose Filtrat durch Eintragen von Eis auf 0° ab. Dann setzt man unter dauerndem Rühren 1000 ccm rauchende Salzsäure zu (oder leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein),

[1]) J. chem. Soc. London **101**, 1039 (1912).

kühlt auf etwa -9 bis -10^0 ab und diazotiert im Laufe $^1/_2$ Stunde mit 28 g Natriumnitrit in 20%-iger wäßriger Lösung. Trägt man nun die hellgelbe, klare Diazoniumsalzlösung in eine eisgekühlte Lösung von 58 g Antimontrioxyd in 600 ccm rauchender Salzsäure ein, so entsteht sofort eine krystalline Fällung von goldgelben Nadeln[1]). Man saugt den Niederschlag ab, preßt ihn auf Ton ab und trocknet ihn über Ätznatron i. V. Ausbeute etwa 100 g. Das Salz zersetzt sich bei 99 bis 101°; in der Flamme verpufft es. Aus rauchender Salzsäure läßt es sich leicht umkrystallisieren. Das Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser; mit warmem Wasser tritt Zersetzung ein. Leitet man in die Lösung des Salzes in verd. Salzsäure Schwefelwasserstoff ein, so fällt ein tiefroter, flockiger Niederschlag aus. Mit Methylalkohol zersetzt sich das Salz auch in der Kälte.

0,2103 g Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 20,17 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung. — 0,4284 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 20,26 ccm n/10-J-Lösung.

$C_{10}H_7N_2Cl_4Sb$ Ber. Cl 33,88 Sb 29,09 Gef. Cl 34,01 Sb 28,80

α-Naphthylstibonsäure

Man zersetzt 100 g des Diazoniumsalzes 8 Tage lang unter dauerndem Rühren mit 3 Liter 10%-iger wäßriger Natronlauge, dann filtriert man von dem braunen, amorphen Rückstand (Hauptreaktionsprodukt) ab und neutralisiert das hellgelbe Filtrat vorsichtig unter Rühren mit verd. Salzsäure (Eiszusatz). Es fällt ein flockiger, schmutzigweißer Niederschlag aus, der abfiltriert und an der Luft auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute an roher Stibonsäure ist sehr schlecht; sie beträgt im besten Falle 4 g. Zur Reinigung löst man die rohe Säure in der Wärme in möglichst wenig konz. Salzsäure, versetzt die Lösung mit Tierkohle, filtriert und gibt zum gelben Filtrat festes Chlorammonium hinzu. Nach einiger Zeit entsteht ein rotbrauner, krystalliner Niederschlag des rohen Ammonium-α-naphthylo-pentachloro-stibanats, welcher abgesaugt, auf Ton abgepreßt und in viel Wasser eingetragen wird. Es tritt schnell Hydrolyse zur α-Naphthylstibonsäure ein; sie wird 24 Stunden lang i. V. über Phosphorpentoxyd getrocknet.

[1]) P. May beschreibt das Salz als braunes, amorphes Pulver.

Die reine α-Naphthylstibonsäure ist ein farbloses, sprödes Pulver, welches sich in konz. Salzsäure leicht mit gelber Farbe löst. Die Lösung gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben, flockigen Niederschlag.

0,2998 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 19,85 ccm n/10-J-Lösung.

$C_{10}H_9O_3Sb$ Ber. Sb 40,75 Gef. Sb 40,33

α-Naphthylantimon(III)-chlorid

Man erhält diese Verbindung nach der Vorschrift von F. F. Blicke und U. O. Oakdale[1]), wenn man in die salzsaure, methylalkoholische Lösung der Stibonsäure bei Gegenwart einer Spur von Jodkalium 3 Stunden lang Schwefeldioxyd einleitet. Nach einiger Zeit fällt aus der Lösung das gewünschte Chlorid als farbloser, krystalliner Niederschlag aus. Es fehlen in der Literatur nähere Angaben über diese Verbindung.

Das Chlorid schmilzt bei 105°; es ist in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Ligroin. Leitet man in die Eisessiglösung des Chlorids Schwefelwasserstoff ein, so erhält man einen farblosen, flockigen Niederschlag.

Pyridiniumsalz

Man löst α-Naphthylantimon(III)-chlorid in möglichst wenig heißem Eisessig, läßt abkühlen und fügt eine Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure hinzu Es bildet sich in sehr geringer Ausbeute ein farbloser, krystalliner Niederschlag, der möglichst schnell abgesaugt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet wird.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt unscharf bei 90°. An der Luft tritt langsam Zersetzung ein; die Verbindung zerfließt, wobei Pyridingeruch auftritt. Aus der Eisessiglösung des Salzes fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein weißer, flockiger Niederschlag aus.

3,644 mg Subst.: 0,090 ccm N (20°, 771 mm).

$C_{15}H_{13}NCl_3Sb$ Ber. N 3,22 Gef. N 2,92

---

[1]) J. Amer. chem. Soc. 55, 1198 (1933).

4. Pyridinium-(α-naphthylo-trichloro-stibiat)

Um dieses Chlorosalz zu erhalten, führt man β-Naphthylamin über β-Naphthyl-diazonium-tetrachloro-stibiat in β-Naphthylstibonsäure über, die dann zum β-Naphthylstibinoxyd reduziert wird. Dieses Stibinoxyd gibt mit Salzsäure und Pyridin das gewünschte Chlorosalz.

β-Naphthyldiazonium-tetrachloro-stibiat

Man entfärbt die wäßrige, violette Lösung von β-Naphthylaminhydrochlorid in der Siedehitze mit Tierkohle, filtriert, diazotiert, behandelt die gelb-braune Lösung des Diazoniumsalzes in der Kälte wiederum mit Tierkohle und filtriert von neuem. Zum farblosen Filtrat setzt man eine klare Lösung von Antimontrioxyd in rauchender Salzsäure. Es fällt ein hellgelber, krystalliner Niederschlag aus, der das gesuchte Diazoniumsalz darstellt. Er wird abgesaugt, mehrmals mit rauchender Salzsäure ausgewaschen und über Natronkalk im Exsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 90% d. Th.

P. May[1]) beschreibt das Salz als ein amorphes, braunes Pulver. M. E. Brinnand und Mitarbeiter[2]), die aus dem Diazoniumsalz die β-Naphthylstibonsäure dargestellt haben, machen keine näheren Angaben über das Salz. Unser Diazoniumsalz krystallisiert in goldgelben Nadeln, die sich bei 100—120° zersetzen. Es ist an der Luft sehr beständig und löst sich in Eisessig farblos, in warmem Methylalkohol mit gelber Farbe. Wasser zersetzt allmählich unter Braunfärbung.

57,40 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,03 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{10}H_7N_2Cl_4Sb$ Ber. Cl 33,88 $C_{10}H_7N_2Cl_4Sb, 2H_2O$ Ber. Cl 31,18
Gef. Cl 31,07

β-Naphthylstibonsäure

Die Zersetzung des Diazoniumsalzes nach der Vorschrift von Brinnand und Mitarbeitern ergibt eine Ausbeute an β-Naphthylstibonsäure von höchstens 2% d. Th. Trotz zahl-

[1]) P. May, J. chem. Soc. London **101**, 1039 (1912).

[2]) M. E. Brinnand, W. J. C. Dyke, W. J. Jones, J. chem. Soc. London **1932**, 1815.

reicher systematischer Versuche konnten die Ausbeuten nicht verbessert werden.

Zur Gewinnung der Stibonsäure wird das Diazoniumsalz durch 10%-ige Natronlauge unter dauerndem Rühren in 8-tägiger Versuchsdauer zersetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Reinigung der Stibonsäure erfolgen nach der bei der α-Naphthylstibonsäure gegebenen Vorschrift.

Die reine Säure ist ein farbloses, sprödes Pulver, welches sich leicht in heißer, konz. Salzsäure löst. Bei längerem Erwärmen der salzsauren Lösung bildet sich neben anorganischen Antimonverbindungen β-Naphthol. Eine Lösung der Säure in Eisessig gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen hellgelben, flockigen Niederschlag.

β-Naphthylstibinoxyd

Die Darstellung des β-Naphthylstibinoxyds ist von Brinnand und seinen Mitarbeitern ausgearbeitet worden. Wir verfuhren genau nach ihren Angaben. Der Schmelzpunkt des Oxyds liegt unscharf bei 135—140°; es ist leicht löslich in Eisessig und Essigsäureanhydrid. Die Eisessiglösung gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben, flockigen Niederschlag.

Pyridiniumsalz

Man löst β-Naphthylstibinoxyd in möglichst wenig warmem Eisessig, entfärbt die Lösung mit Tierkohle, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure. Es fällt dann das Pyridiniumsalz als farbloser, fein krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk getrocknet wird.

Beim Erwärmen des Salzes mit verd. Alkalien tritt der charakteristische Geruch nach Pyridin auf. Die Eisessiglösung des Salzes gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben Niederschlag.

13,44 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 0,93 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{15}H_{13}NCl_3Sb$ Ber. Cl 24,44 Gef. Cl 24,54

Stibanate

1. Pyridinium-(phenyl-pentachloro-stibanat)

Dieses Chlorosalz ist bereits von H. Schmidt[1]) dargestellt, aber nicht näher untersucht und auch nicht analysiert worden. Man löst Phenylstibonsäure[2]) in warmer konz. Salzsäure, behandelt die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad mit Tierkohle, filtriert und versetzt das hellgelbe Filtrat mit einer Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure. Es scheidet sich sofort ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk getrocknet wird. Das Salz schmilzt bei 105° u. Zers.; es entwickelt mit verd. Alkalien den charakteristischen Geruch nach Pyridin. Aus einer Lösung in konz. Salzsäure fällt mit Schwefelwasserstoff ein schwach gelber, flockiger Niederschlag aus. Das Salz ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigsäureanhydrid, Dioxan usw.

36,35 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 3,86 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung. — 0,3706 g Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 39,08 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung. — 0,1076 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 4,71 ccm n/10-J-Lösung.

$C_{11}H_{11}Cl_5NSb$	Ber. Cl 38,86		Sb 26,70
	Gef. „ 37,66, 37,39		„ 26,67

Nach diesen Analysenresultaten war das zur Analyse verwandte Salz schon etwas hydrolysiert (Ersatz von Cl durch OH).

2. Ammonium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat)

Man löst die reine m-Chlorphenylstibonsäure[3]) in wenig warmer konz. Salzsäure und versetzt die Lösung mit einer kaltgesättigten Lösung von Chlorammonium in konz. Salzsäure. Das Chlorosalz fällt nach einiger Zeit als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es wird abgesaugt, mit wenig konz. Salzsäure gewaschen und 24 Stunden lang auf Ton i. V. über Natronkalk getrocknet. Das Salz schmilzt über 240°; es wird durch Wasser zu der farblosen m-Chlorphenylstibonsäure hydroly-

[1]) Liebigs Ann. Chem. **421**, 188 (1920).
[2]) Darstellung vgl. bei H. Schmidt, a. a. O.
[3]) Darstellung vgl. S. 31.

siert. Es ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, warmem Eisessig und warmem Essigsäureanhydrid.

0,2705 g Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 31,25 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung. — 10,968, 6,168 mg Subst.: 0,325 (24°, 754 mm), 0,182 (24°, 757 mm) ccm N.

$C_6H_6NCl_6Sb$ Ber. Cl 41,36 N 3,27 Gef. Cl 40,97 N 3,39, 3,36

3. Pyridinium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat)

Man löst m-Chlorphenylstibonsäure[1]) in konz. Salzsäure und gibt eine Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure hinzu. Es fällt sofort ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Ton über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Mit verd. Alkalien entwickelt das Chlorosalz Pyridin. Aus der Lösung des Salzes in verd. Salzsäure fällt mit Schwefelwasserstoff ein fast farbloser, flockiger Niederschlag aus.

15,78 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 1,61 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{11}H_{10}NCl_6Sb$ Ber. Cl 36,14 Gef. Cl 36,18

4. Chinolinium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat)

Man löst m-Chlorphenylstibonsäure[1]) in konz. Salzsäure und versetzt die Lösung mit einer solchen von Chinolin in rauchender Salzsäure, die in 10 ccm 20 Tropfen Chinolin enthält. Es fällt ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der auf Ton über Natronkalk getrocknet wird. Verdünnte Alkalien geben den charakteristischen Geruch nach Chinolin. Aus einer Lösung in verd. Salzsäure fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein farbloser, flockiger Niederschlag aus.

28,30 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 2,63 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{15}H_{12}NCl_6Sb$ Ber. Cl 32,79 Gef. Cl 32,95

5. Ammonium-(α-naphthylo-pentachloro-stibanat)

Man löst α-Naphylstibonsäure[2]) in möglichst wenig konz. Salzsäure, setzt Tierkohle zu, schüttelt gut um und filtriert nach einiger Zeit ab. Dann fügt man zum gelben Filtrat eine

[1]) Darstellung vgl. S. 31. [2]) Darstellung vgl. S. 35.

kaltgesättigte Lösung von Chlorammonium in verd. Salzsäure. Nach einigen Stunden fällt ein orangeroter Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk i. V. getrocknet wird[1]). Das Salz beginnt bei etwa 200° zu sublimieren; der Schmelzpunkt liegt über 240°. Es ist schwer löslich in verd. Salzsäure. Mit Wasser tritt Hydrolyse zur α-Naphthylstibonsäure ein.

37,60 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 4,20 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{10}H_{11}NCl_5Sb$ Ber. Cl 39,91 Gef. Cl 39,61

6. Pyridinium-(α-naphthylo-pentachloro-stibanat)

Eine Lösung der α-Naphthylstibonsäure in wenig warmem Eisessig wird mit einer Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure versetzt, die in 10 ccm 20 Tropfen Pyridin enthält. Nach einiger Zeit fällt ein schwach gelber, krystalliner Niederschlag aus, der auf Ton über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Das Salz schmilzt bei 187—189° und entwickelt mit verd. Alkalien schon in der Kälte den charakteristischen Geruch nach Pyridin. An der Luft zersetzt es sich nach einiger Zeit, wobei die hellgelbe Farbe verblaßt. Mit Schwefelwasserstoff entsteht in der Lösung des Salzes in gleichen Teilen Eisessig und konz. Salzsäure ein hellgelber, flockiger Niederschlag.

5,578 mg Subst.: 0,135 ccm N (20°, 751 mm). — 12,73 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 1,26 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{15}H_{13}NCl_5Sb$ Ber. N 2,77 Cl 35,03 Gef. N 2,79 Cl 35,10

7. Pyridinium-(β-naphthylo-pentachloro-stibanat)

Man schüttelt β-Naphthylstibonsäure[2]) ohne Erwärmen mit einem Gemisch von 1 Teil Eisessig und 1 Teil Salzsäure, fügt wenig Wasser hinzu, um auch den Rest der Säure in Lösung zu bringen, filtriert und gibt zu dem Filtrat eine Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure, die in 10 ccm 20 Tropfen Pyridin enthält. Es fällt ein schwach gelber, fein krystalliner

[1]) Wahrscheinlich durch eine geringe Menge Farbstoff verunreinigt.

[2]) Darstellung vgl. S. 37.

Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 200—202°. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, doch fällt nach einiger Zeit aus der kalten Lösung ein farbloser Niederschlag aus, der pyridinfrei ist und wahrscheinlich aus β-Naphthylstibonsäure besteht. Mit verd. Alkalien tritt Geruch nach Pyridin auf, mit Schwefelwasserstoff wird unter den üblichen Bedingungen ein hellgelber Niederschlag erhalten.

58,11 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,73 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung. — 0,1860 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 7,35 ccm n/10-J-Lösung.

$C_{15}H_{13}NCl_5Sb$	Ber.	Cl 35,03	Sb 24,07
	Gef.	„ 34,97	„ 24,06

8. Chinolinium-β-naphthylo-pentachloro-stibanat

Man löst β-Naphthylstibonsäure[1]) bei Wasserbadtemperatur in wenig Eisessig, versetzt mit Tierkohle, schüttelt um, filtriert nach 10 Minuten und gibt zum Filtrat eine Lösung von Chinolin in rauchender Salzsäure, die in 10 ccm 20 Tropfen Chinolin enthält (die Lösung von Chinolin in Salzsäure muß zur Entfärbung zunächst mit Tierkohle behandelt werden). Es fällt ein hellgelber, fein krystalliner Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit absetzt. Man saugt ihn ab und trocknet ihn mehrere Tage lang auf Ton über Natronkalk. Das Salz erweicht bei etwa 110°, beginnt bei etwa 140° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 174—176° u. Zers. Es ist leicht löslich in Aceton, Essigsäureanhydrid und warmem Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther. Durch Wasser und durch wäßrige Soda wird das Salz zur farblosen Stibonsäure hydrolysiert. Mit Schwefelwasserstoff entsteht unter den üblichen Bedingungen ein hellgelber Niederschlag. Verdünnte Alkalien entwickeln Chinolin.

58,40 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,18 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{19}H_{15}NCl_5Sb$	Ber.	Cl 31,87	Gef. Cl 31,45

[1]) Vgl. Darstellung S. 37.

9. Pyridinium-(β-naphthylo-pentabromo-stibanat)

Man gibt zu einer Lösung von β-Naphthylstibonsäure[1]) in Eisessig das gleiche Volumen einer 40%-igen wäßrigen Lösung von Bromwasserstoff, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbad mit Tierkohle, filtriert die noch heiße Lösung und versetzt das hellgelbe Filtrat mit einer Lösung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm einer 40%-igen wäßrigen Lösung von Bromwasserstoff. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein roter krystallinischer Niederschlag aus, der nach 1 Tage abgesaugt und auf Ton über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Ausbeute sehr gering. Das Salz läßt sich aus Aceton umkrystallisieren, wobei sich die Farbe etwas aufhellt; sie ist dann orangerot[2]). Der Schmelzpunkt des gereinigten Bromosalzes liegt bei 193 bis 195°. Verdünnte Alkalien geben Pyridinentwicklung, Schwefelwasserstoff gibt unter den üblichen Bedingungen einen gelben, flockigen Niederschlag.

11,60 mg Subst.: 0,190 ccm N (21°, 766 mm). — 50,10 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 3,42 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{15}H_{13}NBr_5Sb$ Ber. N 1,92 Br 54,85 Gef. N 1,92 Br 54,56

10. Pyridinium-diphenylo-tetrachloro-stibanat

Man stellt zunächst nach der Vorschrift von H. Schmidt[3]) aus Phenylstibonsäure das schon früher von A. Michaelis und A. Reese[4]) erhaltene Diphenylantimon(V)-chlorid von der Formel

$$(C_6H_5)_2SbCl_3, H_2O$$

dar. Der Schmelzpunkt des Chlorids wurde von uns zu 176 bis 177° gefunden (Lit. Angabe 175°). Es ist leicht löslich in verd. Alkalien, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, warmem Tetrachlorkohlenstoff, warmem Dioxan usw., unlöslich in Wasser und kalter konz. Salzsäure. Aus heißer konz. Salzsäure läßt es sich umkrystallisieren.

H. Schmidt hat schon seinerzeit[5]) angegeben, daß aus einer Lösung des Diphenylantimontrichlorids in heißer Salz-

[1]) Vgl. Darstellung S. 37.

[2]) Wahrscheinlich ist eine geringe Menge eines Farbstoffs beigemischt.

[3]) Liebigs Ann. Chem. **421**, 200 (1920).

[4]) Liebigs Ann. Chem. **233**, 59 (1886).

[5]) Liebigs Ann. Chem. **421**, 187 (1920).

säure auf Zusatz von Pyridin ein Niederschlag entsteht. Es handelt sich offenbar um das gesuchte Chlorosalz, es wurde aber nicht näher untersucht.

Zur Darstellung des Chlorosalzes löst man zweckmäßig Diphenylantimon(V)-chlorid in kaltem Aceton und gibt eine Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure hinzu, die in 10 ccm 20 Tropfen Pyridin enthält. Es fällt sofort ein farbloser, fein krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Ausbeute fast quantitativ. Bei ungefähr 265° tritt Zersetzung ein. Mit verd. Alkalien entsteht freies Pyridin. Aus der heißen Lösung des Salzes in Eisessig fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein hellgelber Niederschlag aus.

64,75 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,23 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung. — 0,3542 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 13,78 ccm n/10-J-Lösung.

$C_{17}H_{16}NCl_4Sb$ Ber. Cl 28,50 Sb 24,46 Gef. Cl 28,64 Sb 23,69

Über die Oxydation von Phenol mit H_2O_2 bei Anwesenheit von $FeSO_4$

Von **A. Chwala** und **M. Pailer**

(Eingegangen am 13. Januar 1939)

Die Oxydation von Phenol mit H_2O_2 bei Anwesenheit von verschiedenen Katalysatoren, vor allem aber von $FeSO_4$, wurde vielfach studiert und beschrieben[1]). Dabei bilden sich Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und dunkel gefärbte, huminartige Nebenprodukte. Gute Ausbeuten an Dioxybenzolen sind nach der Arbeitsweise von O. Magidson und N. Preoprashenski[2]) erhältlich. Unter den besten Bedingungen erhielten die beiden Autoren 38,6 % Ausbeute an Dioxybenzolen. Noch wesentlich besser erschien die Ausbeute nach einer Arbeit von H. Goldhammer[3]). Goldhammer konnte angeblich bei der Oxydation von Phenol in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von $FeSO_4$ als Katalysator eine Ausbeute von 45,7 % Brenzcatechin, neben wenig Pyrogallol und kleinen Mengen Hydrochinon erhalten. Das Phenol (10 g) wird dabei in Wasser gelöst (Menge des Wassers nicht angegeben, wurde aber bei unserer Überprüfung der Versuchsergebnisse weitestgehend variiert) mit 2,7 g $FeSO_4.7H_2O$ und hierauf mit einer 1 %-igen Wasserstoffsuperoxydlösung im molaren Verhältnis 1 : 1 versetzt. Die Lösung wurde dann 24 Stunden stehen gelassen, das Phenol mit Wasserdampf übergetrieben, die zurückbleibende Lösung filtriert und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand betrug 4,68 g, wovon nach Goldhammer angeblich 4,57 g Brenzcatechin waren.

---

[1]) Martinon, Mbl. [2] **43**, 157; Henderson u. Boyd, J. chem. Soc. London **97**, 1666.

[2]) C. **1928**, I, 35; Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lfg. 16, 65—67 (1926).

[3]) Biochem. Z. **189**, 1/3, 81, (1927).

H. Goldhammer hat nach lediglich empirisch ermittelten Werten die Reduktionswerte gegen Silbernitrat des gebildeten Pyrogallols und Brenzcatechins festzustellen und nach dieser indirekten Methode auszuwerten versucht, hingegen die einzelnen Oxydationsprodukte nicht isoliert und identifiziert. Wir haben dem gegenüber bei der Wiederholung des Versuches nach H. Goldhammer nachstehende exakte Aufarbeitung durchgeführt, welche zeigt, daß bei dieser Oxydation sowohl Brenzcatechin als auch in größerer Menge Hydrochinon neben wenig anderen höheren Oxydationsprodukten gebildet wird. Nach der Wasserdampfdestillation zur Entfernung des Phenols aus dem Oxydationsgemisch (kleine, bei der Wasserdampfdestillation mitgehende Brenzcatechinmengen wurden bei der Aufarbeitung nicht berücksichtigt) wurde das Phenol durch Zusatz von Brom als Tribromphenol bestimmt. Umgerechnet auf reines Phenol ergab dies eine Menge von 5 g. Die nach der Wasserdampfdestillation bleibende Lösung wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers wurde mit H_2O aufgenommen und das Brenzcatechin samt dem Pyrogallol mit einer $10^0/_0$-igen Bleiacetatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge nach Absaugen des Bleiniederschlages wurde mit HCl zersetzt, das ausgeschiedene Bleichlorid abfiltriert und die Lösung mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers blieb ein Rückstand von 1 g, der sich durch 1-maliges Umlösen aus Alkohol–Benzol durch Schmp. 168° und Mischprobe als Hydrochinon identifizieren ließ. Der Blei–Pyrogallol–Brenzcatechinniederschlag wurde mit HCl versetzt, das Bleichlorid abfiltriert und die Lösung mit $NaHCO_3$ versetzt und mit Äther extrahiert. Es wurden dabei 2,2 g rohes Brenzcatechin erhalten, das durch Vakuumdestillation gereinigt, Schmp. 105° (: Mischprobe :) ergab. Die Bicarbonatlösung wurde nun angesäuert und abermals mit Äther extrahiert. Durch diese Extraktion wurden 0,9 g eines dunkelbraunen Produktes, also die bei der Oxydation gebildeten sauren, von uns nicht näher untersuchten Bestandteile erhalten. Diese wurden von H. Goldhammer nicht berücksichtigt und zum Brenzcatechin gerechnet. Ebenso war H. Goldhammer die Bildung einer größeren Menge Hydrochinon entgangen.

Bei weiteren Versuchen konnten wir Bedingungen ermitteln, die eine Ausbeute von fast 72% der Summe von Brenzcatechin und Hydrochinon zur Folge hatten. Es scheint vor allem wesentlich zu sein, daß das Phenol gegenüber dem H_2O_2, aber auch gegenüber dem gebildeten Brenzcatechin und Hydrochinon im Überschuß ist, und daß Phenol und H_2O_2 in großer Verdünnung miteinander zur Reaktion kommen. Weiter spielt das p_H des Oxydationsmilieus eine wesentliche Rolle. Am besten scheint für H_2O_2-Oxydationen bei Verwendung von $FeSO_4$ als Katalysator das Bereich zwischen p_H 3 und 4 zu sein.

Beschreibung der Versuche

Wiederholung des Versuches von H. Goldhammer

10 g Phenol und 2,7 g $FeSO_4.7\,aq$ wurden in 200 ccm H_2O gelöst und zu der Lösung in mehreren Portionen 1%-ige H_2O_2-Lösung im molaren Verhältnis 1 : 1 gegeben. Dann wurde 24 Stunden stehen gelassen und hierauf Wasserdampf destilliert. Das übergetriebene Phenol wurde durch Zusatz von Brom in Tribromphenol übergeführt und dieses abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Umgerechnet auf Phenol ergab dies 5 g. Die nach der Wasserdampfdestillation bleibende Lösung wurde im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Der mit Na_2SO_4 getrocknete Äther wurde abgedampft, der Rückstand mit 100 ccm Wasser aufgenommen und mit einer 10%-igen Bleiacetatlösung versetzt. Der ziemlich dunkel gefärbte Bleiniederschlag wurde abgesaugt, 6-mal mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100—110° getrocknet. Die Ausbeute an Bleiverbindung betrug 7,5 g. Die Mutterlauge nach Absaugen des Bleiniederschlages wurde mit HCl versetzt, das ausgeschiedene Bleichlorid abfiltriert und die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des getrockneten Äthers blieb ein Rückstand von 1 g, der sich durch 1-maliges Umlösen aus Alkohol–Benzol durch Schmelzpunkt 168° und Mischprobe als Hydrochinon identifizieren ließ.

Der Bleibrenzcatechinniederschlag wurde mit HCl versetzt, das Bleichlorid abgesaugt und die Lösung mit $NaHCO_3$ gesättigt. Aus dieser Lösung konnten durch Extraktion mit Äther 2,2 g rohes Brenzcatechin erhalten werden, das nur Spuren

Pyrogallol enthielt. Es wurde durch Vakuumdestillation gereinigt und hatte Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bei 105°. Die extrahierte Bicarbonatlösung wurde angesäuert und nun abermals mit Äther extrahiert. Durch diese Extraktion wurden 0,9 g eines dunkelbraunen, nicht näher untersuchten Produktes erhalten.

Eigener Versuch mit optimaler Ausbeute

15 g Phenol wurden mit 1,35 g $FeSO_4 + 7$ aq in 220 ccm H_2O gelöst und unter Kühlen mit Eiswasser mit 180 ccm 1%-igem H_2O_2 tropfenweise versetzt. Vorher war das p_H der Lösung durch Zusatz von 0,4 ccm n/5-H_2SO_4 auf ein p_H von 3,6 eingestellt worden. Das p_H wurde direkt gemessen, entspricht aber auch dem Umschlagspunkt von Bromphenolblau. Die weitere Aufarbeitung war dieselbe wie bei dem vorher beschriebenen Versuch. Dabei wurden 6 g Bleibrenzcatechinat und daraus 2,1 g Brenzcatechin erhalten; weiter 2,1 g Hydrochinon. Das entspricht bei einem Verbrauch von 5 g Phenol — 10 g Phenol wurden zurückgewonnen — einer Gesamtausbeute von 72% an Dioxybenzolen. Das in Spuren gebildete Pyrogallol wurde nicht quantitativ bestimmt.

Anschr. d. Verf.: Dozent Dr. A. Chwala, Wien VII, Zieglergasse 61

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany